THERMODYNAMIK

UND

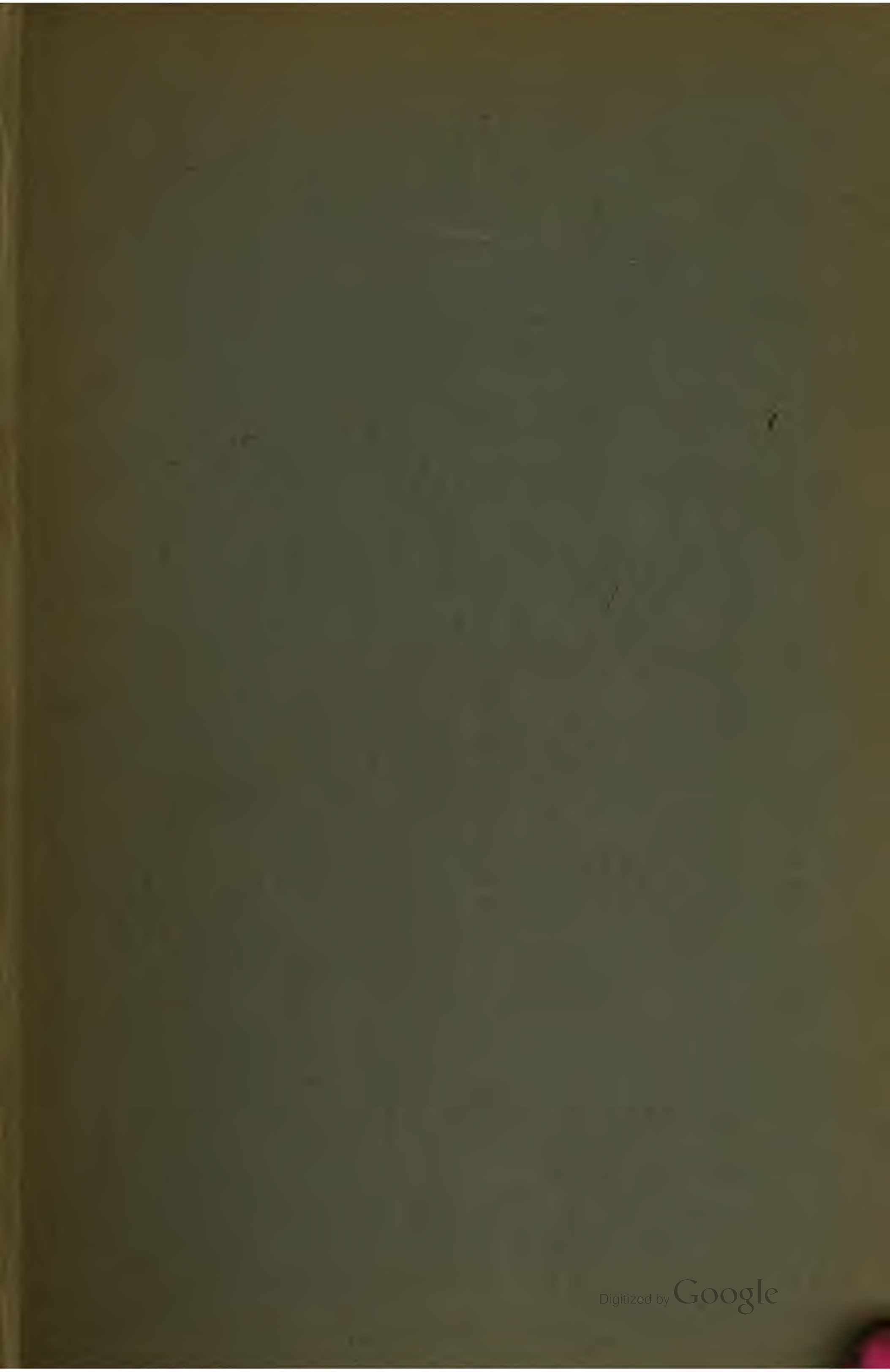
KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. Dr. WEINSTEIN

DRITTER BAND

II



THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

DRITTER BAND — ZWEITER HALBBAND

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

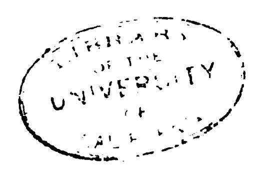
VON

PROF. DR. B. WEINSTEIN

DRITTER BAND

ZWEITER HALBBAND

THERMODYNAMIK DER ELEKTRICITÄT UND DES MAGNETISMUS (ZWEITER THEIL) — ELEKTROCHEMIE



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1908

VORWORT.

Indem ich meinen Fachgenossen den Schlussband meines Werkes übergebe, bin ich mir bewusst, nicht alles erreicht zu haben, was ich hatte erreichen wollen. Die jüngeren Jahre sind es, in denen man die Ideen zu allen Arbeiten fasst, die die späteren reiferen Jahre ausfüllen. Aber nicht Viele sind in der Lage, das zu Ende zu führen, was sie erdacht und sich vorgenommen haben. Der Plan zu diesem Werke ist vor etwa 20 Jahren entworfen worden. Das Sammeln des Materials machte jedoch so viel Mühe, dass der erste Band vor nun sechs Jahren erschien. Wenige unserer Wissenschaften haben gerade in den beiden letzten Jahrzehnten eine so tiefgreifende Veränderung und eine so ausserordentliche Erweiterung erfahren, wie die in diesem Werke behandelten. Das theoretische und experimentelle Material ist gebirgsartig angewachsen. Und da darf es eher Wunder nehmen, wenn ein Werk wie dieses überhaupt zu Ende geführt wird, als dass es nicht alles bietet, was man von ihm vielleicht verlangen möchte. In dem, was ich bearbeitet habe, glaube ich vollständig gewesen zu sein. Was ich nicht mehr unterbringen konnte, habe ich lieber ganz fortgelassen und einem späteren Werke vorbehalten. Wenn man bedenkt, dass die Thermodynamik gegenwärtig fast die ganze Physik und Chemie und noch so vieles andere beherrscht, wird man auch in Zweifel sein dürfen, ob es nicht in der That zweckmässig gewesen ist, den Umfang auf das zum Gegenstande unmittelbar gehörige zu beschränken.

Mein Werk hat bei meinen Fachgenossen im Wesentlichen eine anerkennende Aufnahme gefunden. Auf Beurtheilungen legt man nur Werth, wenn sie von erfahrener Seite kommen. Und so habe ich mich über manche Besprechung, auch wenn sie Mängel meines Buches rügte, gefreut. Ich durfte das Lob als ein sachlich begründetes und den Tadel als aus Interesse an dem Werke hervorgegangen hinnehmen. Dass Beurtheilungen so oft auch von Unbefugten verübt werden, ist sehr bedauerlich, lässt sich aber nicht verhindern. Doch werden sie leicht an thörichter

Lobhudelei oder oberflächlichem Tadel erkannt und von Verständigen richtig bewerthet. Schiller schon hat sich darüber gewundert, mit welcher Gedankenlosigkeit manche sich an die Seite eines Verfassers oder gar über ihn stellen.

Was ich mit meinem Werke bezwecke, habe ich bei mehreren Gelegenheiten zum Ausdruck gebracht. Zwei Eigenschaften sollten mein Buch kennzeichnen: die Verbindung eingehender Theorie mit umfangreicher Erfahrung und die Untersuchung der Sicherheit und der Bedeutung des Besitzstandes unserer Wissenschaft. So wollte ich in meinem Buche zu dem Formelmaterial eine Fülle von Tabellen und Zahlen bieten und neben der Darlegung der Theorien eine Kritik ihrer Grundlagen und ihres Werthes. Ich habe in meinem Werke vieles für sicher gehaltene bestreiten müssen, bin aber immer bestrebt gewesen, das, was unsicher schien oder unzulässig, durch nach meinem Ermessen sichereres und besseres zu ersetzen. So darf ich behaupten, dass die geübte Kritik keine negative gewesen ist, sondern auch zu positiven Ergebnissen geführt hat. Das Maass glaube ich in keinem Falle überschritten zu haben. Wer nicht anzuerkennen weiss, ist gewöhnlich auch nicht in der Lage, etwas zu leisten. Mein Hauptbestreben war es, jedem das ihm zukommende zu geben. Es ist freilich für die Wissenschaft an sich gleichgültig, von wem etwas herrührt. Von diesem Grundsatz jedoch habe ich nur in Bezug auf mich Gebrauch gemacht. Nur, wo es darauf ankam, andere nicht mit Irrthümern, die ich vielleicht selbst begehen konnte, zu belasten, habe ich meine eigene Arbeit besonders hervorgehoben. Und so darf ich wohl hoffen, dass mein Buch zur Klärung der Ideen und zum Fortschritt der Wissenschaft beitragen wird. Ich habe mit vieler Freude feststellen können, dass nicht wenige der in den bisher herausgegebenen Bänden niedergelegten Ausführungen und Meinungen inzwischen Anerkennung und Aufnahme gefunden haben.

Der vorliegende Band enthält die eigentliche sogenannte Elektrochemie. Es wird die Leitung in Metallen behandelt. Dann folgt die Lehre von den Ionen und ihrer Rolle bei der elektrolytischen Stromleitung. Die schönen Gesetze von F. Kohlrausch sind besonders eingehend behandelt. Es folgen Abschnitte über Hittorf's Ueberführungszahlen, die Ionenbeweglichkeiten u. s. f.

Hierauf wird die von Arrhenius begründete Verbindung zwischen Leitung und Dissociation aus einander gesetzt. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz giebt Gelegenheit zu einer allgemeinen Theorie dieses Gesetzes und entsprechender Gesetze. Erheblichen Raum nimmt ein die Darlegung der Jahn'schen Dissociationstheorie und der Bedeutung der van 't Hoff'schen Gleichungen. Nach einem Abschnitt über zusammengesetzte Lösungen und einem solchen über Affinität beginnt die Lehre der Elektrolyse. Die Grunderscheinungen und die Faraday'schen Gesetze werden dargethan, sodann die Untersuchungen über die Energieverhältnisse in Elementen und Zersetzungszellen. F. Braun's Ermittelungen und theoretische Auseinandersetzungen über das Verhältniss der chemischen Energie zu der elektrischen bilden den Uebergang zu Helmholtz' grossartiger Theorie der galvanischen Ketten, einer Theorie, die von solcher Bedeutung und so vollständig ist, wie keine andere nach ihm gegebene. In einem weiteren Abschnitte werden die Gleichungen nach den neueren Gesichtspunkten von van 't Hoff, Nernst und Planck abgeleitet und darauf die besonderen Elemente einzeln behandelt. Darauf folgt die osmotische Theorie der Elemente nach Nernst und die Theorie der Diffusionsketten nach Planck. Die sehr eigenartige neue Theorie Nernst's vom chemischen Gleichgewicht bildet den Abschluss dieser Abschnitte. In der Darlegung der Polarisation werden die verschiedenen Spannungsarten behandelt. Dann wird Warburg's Theorie des Polarisationsganges dargelegt und Depolarisation und Reststrom besprochen.

Dem Bande ist, wie bei den übrigen Bänden, ein sehr eingehendes Inhaltsverzeichniss vorausgesandt. Den Beschluss macht ein alle Bände umfassendes Namen- und Sachverzeichniss. Ich habe die schwere Mühe nicht gescheut, es anzufertigen, um die Brauchbarkeit des Buches auch als Nachschlagewerk zu erhöhen. Einer meiner verehrten Herren Kritiker, Prof. Lampe, hat mich dazu mahnend mit veranlasst.

Der Verlagsanstalt gebührt besonderer Dank für die Aufopferung, die sie einem so grossen Werke gewidmet hat.

Charlottenburg, im Weihnachtsmonat 1907.

Weinstein.

INHALTSVERZEICHNISS.

Sechzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus (Fortsetzung), Stromleitung und Elektrolyse.



Siebzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus (Schluss). Elektrolyse, Stromenergie, Stromerzeugung, Polarisation.





Sechzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus (Fortsetzung), Stromleitung und Elektrolyse.

Die Leitung des elektrischen Stromes geschieht, soweit die bestehenden Erscheinungen lehren, auf zwei Arten: durch (wirkliche oder scheinbare) Fortbewegung der Elektricität selbst oder durch Fortführung der Elektricität mit Substanz als Trägerin. Man nennt bekanntlich die erste Art der Leitung die metallische, die zweite Art die elektrolytische oder Ionenleitung. Jene erfolgt ohne andere Aenderungen im Leiter, als solche, welche secundär geschehen, zum Beispiel durch die Erwärmung des Leiters. Letztere unter unmittelbarem Eingriff in die Beschaffenheit des Leiters, indem Substanzen in ihm geordnet und nach entgegengesetzten Enden geführt werden. Leiter mit metallischer Leitung heissen Leiter erster Classe, Leiter mit elektrolytischer bezeichnet man als Leiter zweiter Classe, gegenwärtig als Elektrolyte. Für uns kommt wesentlich die elektrolytische Leitung in Frage; doch muss auch die metallische Leitung besprochen werden, wegen gewisser Verhältnisse, die auch thermodynamisch von Wichtigkeit sind.

97. Metallische Leitung, Elektronen.

Von der metallischen Leitung ist schon gelegentlich der Behandlung der Theorien der Thermoelektricität von Kohlrausch, Riecke und Drude gesprochen. Man kann sich demnach den Elektronenstrom entweder als wirklichen Schwarm von freien Elektronen, der sich zwischen den Substanzmolekeln des Leiters bewegt, vorstellen, oder als Schwarm von Elektronen, der nur von Molekeln zu Molekeln geht, so dass es sich mehr um einen stetigen geregelten Austausch von Elektronen zwischen den Molekeln handelt als um eine Bewegung der Elektronen, wobei im letzteren Falle die Elektronen auch an Molekeln gebunden sein können. Allem Anscheine nach sind es wesentlich die negativen

Elektronen, welche sich dabei bewegen oder austauschen, die positiven Elektronen verharren mehr an den Molekeln. Wenn man die Existenz freier Elektronen überhaupt nicht anerkennen will, sondern alle Elektronen als an Substanz festhaftend ansieht, muss man annehmen, dass diejenigen Massentheilchen (Corpuskeln), welche negative Elektronen besitzen, sich von den Molekeln viel leichter losreissen als diejenigen, denen positive Elektronen zukommen. In diesem Falle kann es sich auch bei der metallischen Leitung nicht um freie Bewegung der Elektronen mit ihren Trägern handeln, sondern nur um geregelten Austausch von Molekeln zu Molekeln, sonst müsste ja die metallische Leitung mit den gleichen substanziellen Veränderungen des Leiters verbunden sein wie die elektrolytische; metallische Leitung wäre von elektrolytischer dem Wesen nach überhaupt nicht verschieden. Letzteres aber trifft sicher nicht zu, wie schon das entgegengesetzte Verhalten der beiden Leitungsarten gegenüber Temperaturänderungen beweist. Wir halten also an der grundsätzlichen Verschiedenheit der metallischen Leitung von der elektrolytischen noch fest und sehen in jener, wie bemerkt, entweder eine Bewegung freier Elektronen oder einen intermolecularen Austausch freier oder an Substanz gebundener Elektronen. Geht man vom elektrischen Widerstande aus, so ist noch eine andere Betrachtungsweise möglich, die später dargelegt werden wird.

Wenn der metallisch leitende Stromkreis in sich geschlossen ist, läuft die Bewegung der Elektronen oder der intermoleculare Austausch mit und ohne Substanz in sich zurück. Beständen nicht innere Hindernisse für die Bewegung oder den Austausch, die ähnlich wirken wie Reibungswiderstände, und wären die elektrodynamischen und elektromagnetischen Aeusserungen nicht vorhanden, so würde sich also der betreffende leitende Körper in keiner Weise von einem gleichen, aber stromlosen, unterscheiden. Dabei ist aber von allen Vorgängen und Aenderungen, die in der Umgebung des Stromes stattfinden und mit ihm eingetreten sind, völlig abgesehen. Es ist sehr wohl möglich und von Einigen sogar wahrscheinlich gemacht [1]), dass diese auch auf die Beschaffenheit des leitenden Körpers Einfluss haben. Ein solcher Einfluss aber, soweit er die Leitung betreffen würde, kann selbst für elektrische Schwingungen sehr hoher Frequenz doch immerhin nur sehr gering sein.

Die metallische Leitung ist, wie der Name schon besagt, eine Eigenschaft vor allem der Metalle, sodann der Kohle (soweit sie überhaupt leitet), ferner anscheinend gewisser Modificationen von Selen, Tellur, Phosphor, Schwefel und einiger Schwefelverbindungen. Doch

---

[1]) Sanford, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 431 (1890); Grimaldi u. Planaria, ebenda 19, 510 (1896).



gehen, abgesehen von den Befunden an Kohle, die Ansichten über die Deutung der Ergebnisse bei den anderen Nichtmetallen gegenwärtig noch sehr weit aus einander, und selbst die Kohle weicht darin von den Metallen ab, dass sich ihre Leitfähigkeit Temperaturänderungen gegenüber anders verhält als die der Metalle, nämlich wie die der Elektrolyte.

Silber scheint von allen bisher untersuchten reinen Metallen die grösste Leitfähigkeit zu haben (etwa das 65fache der Leitfähigkeit des Quecksilbers gleicher Temperatur), Wismuth die geringste (etwa drei Viertel von der Leitfähigkeit des Quecksilbers gleicher Temperatur). Im Uebrigen weichen die von verschiedenen Forschern erhaltenen Ergebnisse sehr von einander ab, denn die Leitfähigkeit der Metalle wird ungemein durch ihren physikalischen Zustand und durch Beimengungen beeinflusst. So haben die Herren Jäger und Diesselhorst[1]) von der Deutschen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an Metallen von ausserordentlicher chemischer Reinheit gearbeitet und gleichwohl an einem und demselben Metallstück nicht unerhebliche Unterschiede zwischen den Bestimmungen der Leitfähigkeit je nach der Stelle des Stückes, an der die Bestimmung stattgefunden hatte, ermittelt. Blei verhielt sich am besten, da bei ihm die grössten Unterschiede nur bis 3 pro Mille gingen. Zinn und Kupfer am schlechtesten, bei jenem Metall reichten sie bis 38 pro Mille, bei diesem sogar bis 54 pro Mille. Cadmium gab grösste Unterschiede bis 7 pro Mille, Wismuth bis 15 pro Mille, Zink bis 11 pro Mille. Wenn Gold auch nur einen Zusatz von 0,6 Proc. Silber erhält, sinkt seine Leitfähigkeit fast um ein Viertel ihres Betrages. Das letztere Beispiel zeigt, dass eine Beimengung sogar dann eine Herabsetzung der Leitfähigkeit eines Metalles bewirken kann, wenn sie selbst besser leitet als dieses Metall, da Silber einen erheblich geringeren elektrischen Widerstand hat als Gold. Aehnliche Erfahrungen haben Kirchhoff und Hansemann[2]) gemacht. Stücke aus einem und demselben Stabe Kupfer gaben Leitfähigkeiten, die sich bis um 25 Proc. ihres Betrages von einander unterschieden.

Dieses ist von Wichtigkeit für die Beurtheilung der Leitfähigkeit der Metalllegirungen und Amalgame. Diese ist also keine additive Eigenschaft der Metalle, wenigstens nicht allgemein. Legirungen aus Blei, Zinn, Cadmium, Zink sollen allerdings in ihren Leitfähigkeiten sich additiv verhalten; die Leitfähigkeit soll sich nach den Raummengen der gemischten Metalle aus den Leitfähigkeiten dieser Metalle berechnen. Für solche dagegen aus Wismuth, Antimon, Platin, Eisen, Aluminium, Kupfer, Natrium, Gold, Silber, Thallium und wohl noch für andere findet das nicht statt. Im Allgemeinen tritt eine verhältnissmässige Verringerung der Leitfähigkeit ein, wie wir gesehen haben, mitunter sogar unter den Werth der Leitfähigkeit des schlechtest leitenden Metalles der

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3, 351. — [2]) Wiedem. Ann. 13, 416 (1881).

Legirung. Das Einzelne hängt von dem Mischungsverhältniss der Metalle in der Legirung ab. Es kann die Leitfähigkeit der Legirung von der des stärkst leitenden Metalles bis zu der des schwächst leitenden stetig fallen, oder bis zu einem Minimum unter die des schwächst leitenden sinken und dann wieder steigen u. s. f.

Bei Amalgamen steigt in der Regel die Leitfähigkeit mit wachsendem Procentgehalt des zugesetzten Metalles, wenn auch nicht immer im Verhältniss der zugesetzten Menge. In einzelnen Fällen soll in der Leitfähigkeit nach einem ersten Ansteigen weiterhin ein Sinken und zuletzt wieder ein Ansteigen erfolgen.

Allgemeine Gesichtspunkte fehlen leider noch und sind auch schwer zu gewinnen, da Legirungen und Amalgame anscheinend weder den ausschliesslich physikalischen Mischungen noch den chemischen Verbindungen — selbst nur nach Art der Hydrate — zugeschrieben werden können. Bei denjenigen Legirungen, die kernige Structur haben, wird ein Theil der relativen Widerstandserhöhung den besonderen Verhältnissen an der Berührungsfläche zwischen den Kernen und dem umgebenden Metall zuzuschreiben sein; es werden Uebergangswiderstände hinzukommen, die sich zu den metallischen Widerständen addiren und letztere so vergrössern. Diese besonderen Verhältnisse werden keine anderen sein als die schon behandelten, denen die Contactkräfte ihre Entstehung verdanken. Aus der Theorie der Ströme ist auch bekannt, dass die Stromlinien an solchen Flächen Brechungen und Knickungen erfahren können und bei schräger Incidenz erfahren. Hierauf kommen wir noch zurück.

Auch bei reinen Metallen ist für die Leitfähigkeit die innere Structur mit entscheidend. So haben gezogene Drähte andere Leitfähigkeit als gegossene Stäbe, wofür zahlreiche Beispiele vorliegen. Metalle, die ihre Structur stetig ändern, aus einer Modification in eine andere übergehen, zeigen dementsprechend einen stetig sich ändernden Widerstand. Herr Oberbeck fand für einen „aus ammoniakalischer Silberlösung durch Seignettesalz hergestellten Silberspiegel“

nach Tagen . . .	1	4	40	70	98	203	437	641
als Widerstand . .	19,7	14,2	11,2	8,5	6,76	3,15	2,96	2,84

also eine stetige Zunahme der Leitfähigkeit, die nicht anders als durch stetige Umwandlung des Silbers aus einer schlecht leitenden Modification in eine andere, gut leitende, zu erklären ist. Bekanntlich leiten auch die verschiedenen Modificationen der Kohle, des Schwefels, Selens, Phosphors u. m. a. die Elektricität verschieden stark, selbst wenn sie metallisch leiten. Dass bei Krystallen die Leitfähigkeit von der Richtung des Stromes abhängt, ist deshalb selbstverständlich; wie auch erklärlich wäre, wenn dieses bei einer Legirung ebenfalls stattfände.

Die Leitfähigkeit der reinen Metalle nimmt mit wachsender Temperatur, von den tiefsten Temperaturen bis zu den höchsten stetig ab, der Widerstand steigt also an. Diese Regel scheint ohne Ausnahme

zu bestehen und soll nach einigen dahin führen, dass die Leitfähigkeit eines reinen Metalls im absoluten Nullpunkt der Temperatur unendlich gross wird. Hierfür liegt gegenwärtig eine grosse Zahl von Beispielen vor, von denen nur einige anzuführen sind. In allen bedeutet τ die Temperatur in Graden Celsius, $\varkappa$ oder σ die Leitfähigkeit oder den Widerstand, bezogen auf irgend eine Einheit, α oder β die relative mittlere Abnahme oder Zunahme bei steigender Temperatur für je ein Grad Celsius, gerechnet von 0° bis zu der betreffenden Temperatur. Nach Wroblewski[1]) ist für Kupfer:

τ	$\varkappa$	σ
+ 100	0,699	—
0	1,000	0,0030
— 103	1,743	0,0072
— 146	2,657	0,0115
— 193	6,231	0,0261
— 200	8,729	0,0386

Man sieht, dass das Anwachsen von $\varkappa$ mit fallender Temperatur viel rascher geschieht als der Temperatur proportional, für eine mittlere Temperatur von + 50° C. beträgt es kaum den zehnten Theil von dem für eine solche von — 100° C. und wohl kaum den hundertsten Theil von dem für eine Temperatur in der Nähe von — 200° C. Zu anderen Ergebnissen sind die Herren Fleming und Dewar gelangt, die eine grosse Zahl von Metallen untersucht haben[2]). So ist nach ihnen:

Gold			Silber			Eisen		
τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$
+100	3025	—	+100	2055	—	+100	14 731	—
0	2197	0,003 77	0	1468	0,004 00	0	9 065	0,006 25
— 44	1849	0,003 58	— 42,3	1241	0,003 66	— 39,2	7 168	0,005 33
— 81,9	1548	0,003 61	— 81,9	1021	0,003 72	— 81,9	5 318	0,005 05
—106,1	1367	0,003 56	—197,1	390	0,003 73	—197,1	1 220	0,004 39
—197,1	681	0,003 58	—	—	—	—217	725	0,004 24
—	—	—	—	—	—	—222,2	660	0,004 17

Blei			Kupfer			Aluminium		
τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$
+100	28 756	—	+100	2229	—	+100	3827	—
0	20 380	0,004 11	0	1561	0,004 28	0	2665	0,004 35
— 44,6	16 868	0,003 86	— 39,4	1297	0,004 29	— 44,3	2166	0,004 23
— 81,9	14 056	0,003 79	— 81,9	1024	0,004 20	— 81,9	1738	0,004 25
—197,1	6 029	0,003 57	—197,1	289	0,004 13	—106,1	1480	0,004 19
—	—	—	—219,2	161	0,004 09	—197,1	506	0,004 11
—	—	—	—223,2	144	0,004 07	—219,2	325	0,004 01

[1]) Wiedem. Ann. 26, 27 ff. (1885). — [2]) Winkelmann, Handb. der Physik 4 [2], 355 ff. Die Zahlen für den Temperaturcoëfficienten habe ich der leichteren Uebersichtlichkeit wegen gerechnet.

Auch nach diesen Versuchen nimmt der Widerstand mit fallender Temperatur ab, die Leitfähigkeit also zu, jedoch, wie alle mitgetheilten Zahlen für β erweisen, höchstens der Temperatur proportional; in einigen Fällen, wie namentlich bei Eisen, Blei, Aluminium u. a., in geringerem Maasse als die Temperatur fällt. Letzteres gilt selbst für Kupfer, wofür Wroblewski einen so stark anwachsenden Einfluss der Temperatur mit fallender Höhe ermittelt hat. Gleichwohl scheint auch nach den Versuchen der englischen Forscher der Widerstand mit sinkender Temperatur gegen Null, die Leitfähigkeit gegen Unendlich zu convergiren.

Noch ist aus den obigen Zusammenstellungen zu ersehen, dass die Reihenfolge der Metalle in Bezug auf ihre Leitfähigkeit von der Temperatur abhängt. Bei Temperaturen über etwa — 90° C. leitet Silber besser als Kupfer, bei Temperaturen unterhalb dieser Grenze umgekehrt Kupfer besser als Silber. Auffallender noch ist das Verhalten von Eisen und Gold, bei + 100° C. ist der Widerstand des ersteren Metalles fast fünfmal so gross wie der des letzteren, bei — 200° C. kaum noch zweimal so gross. Convergirt der Widerstand aller Metalle mit fallender Temperatur wirklich gegen Null, so ist ein Annähern aller Widerstände gegen einander allerdings von vornherein zu erwarten. In Verbindung mit der Umkehrung aber, wie sie beispielsweise für das Verhalten von Silber und Kupfer festgestellt ist, führt das zum Schlusse, dass die Abhängigkeit des Widerstandes der Metalle von der Temperatur nicht dieser proportional geht.

Letzteres wird durch Untersuchungen bei höheren Temperaturen bestätigt. Für Temperaturen zwischen 0° und 60° C. findet Herr Guilleaume[1]) für Quecksilber, in sehr guter Uebereinstimmung mit entsprechenden Ergebnissen der Herren Jäger und Kreichgauer[2]):

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}000\,881\,\tau + 0{,}000\,001\,010\,\tau^2).$$

Für Platin scheint als Mittelformel zwischen 0° und 500° aus mannigfachen Versuchen zu folgen:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}003\,906\,\tau - 0{,}000\,000\,8\,\tau^2).$$

Es nimmt hiernach bei Platin die Abhängigkeit von der Temperatur mit steigender Temperatur ab. Dürfte man z. B. den Geltungsbereich der Gleichung nach oben hin beliebig ausdehnen, so träte ein Maximum des Widerstandes ein bei 2441°; das ist zwar eine gegenwärtig erreichbare Temperatur, aber Platin schmilzt schon bei etwa 1800°. Bis zum Schmelzpunkt also nimmt nach der Gleichung der Widerstand des Platins ständig zu. Ein solch ständiges Anwachsen des Widerstandes mit steigender Temperatur bis zum Schmelzpunkt hat sich auch für die anderen Metalle ergeben. Ausnahmen von dieser Regel haben sich durch den Einfluss von Beimengungen erklären lassen.

---

[1]) Compt. rend. 115, 414. — [2]) Wiedem. Ann. 47, 513 (1892).



Rechnet man mit der Formel für Platin in der Richtung fallender Temperaturen, so wäre $\sigma = 0$ bei etwa $\tau = -245^0$ C., statt bei -273^0 C. Da der für den zweiten Coëfficienten angenommene Werth immerhin unsicher ist, darf die obige Abweichung nicht befremden. Es handelt sich ja ausserdem nur um Interpolationsformeln. William Siemens fand z. B. als Widerstandsformel für Platin eine Gleichung $a + b\tau + c\sqrt{\tau}$, woselbst b und c beide positive Werthe hatten.

Für andere Metalle lauten die Angaben der verschiedenen Forscher, wenn auch nicht ganz so übereinstimmend, doch nicht übermässig verschieden. Setzt man allgemein

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + \beta_1 \tau + \beta_2 \tau^2),$$

so ist nach allen Beobachtern β_1 positiv [1]), und auch für β_2 finde ich immer das gleiche — in der Regel positive — Zeichen angegeben, so dass wohl nach Allem der Einfluss der Temperatur mit wachsender Höhe dieser in der Regel ansteigen würde. Und dabei sind die mitgetheilten Werthe für β_2 nicht einmal als gering zu bezeichnen. So würde nach Herrn Bénoit [2]) die Gleichung für Silber zwischen 0^0 und 860^0 C. zwar lauten:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}003\,972\,\tau + 0{,}000\,000\,687\,\tau^2),$$

woselbst der Betrag des quadratischen Gliedes auch für $\tau = 1000^0$ nur etwa ein Fünftel von dem des linearen erreicht. Aber für Stahl soll sein:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}004\,978\,\tau + 0{,}000\,007\,351\,\tau^2),$$

und hier giebt das quadratische Glied schon bei 700^0 C. fast soviel wie das lineare. Aehnlich für Zinn nach dem gleichen Forscher:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}004\,028\,\tau + 0{,}000\,005\,83\,\tau^2),$$

während aus den Angaben der Herren Matthiesen und Bose [3]) sich für dieses Metall berechnet:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}003\,603\,\tau + 0{,}000\,006\,82\,\tau^2),$$

was von der obigen Bénoit'schen Formel in den Zahlenwerthen für die Coëfficienten freilich nicht unerheblich abweicht. Für andere Metalle bestehen ganz entsprechende Abweichungen. Und so ist hinsichtlich der wirklichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur quantitativ vieles noch ungewiss, während qualitativ zwischen den verschiedenen Angaben ziemlich gute Uebereinstimmung herrscht.

Bei Metalllegirungen ändert sich die Leitfähigkeit mit der Temperatur in der Regel in geringerem Maasse als bei den reinen Metallen,

---

[1]) Ueber das Verhalten des Wismuths in niederen Temperaturen herrscht noch einige Ungewissheit. — [2]) Compt. rend. 76, 342 (1873). Die Zusammenstellung in Winkelmann's Handbuch d. Physik 4 [2], 352 enthält einige Druckfehler, für Pd und Pt sind die Zahlen β mit dem negativen Zeichen zu versehen, β für Silber muss 0,000 009 848 lauten, und überhaupt sind alle β durch 10 zu dividiren. — [3]) Pogg. Ann. 115, 355 (1862).



wie folgende Zusammenstellung einiger Zahlen für den Widerstand erweist [1]):

Legirung	Temperatur °C.					
	100°	18°	0°	— 80°	— 100°	— 182°
	Widerstand in B. A. Einheit					
Platin-Silber:						
$\frac{1}{3}$ Pt + $\frac{2}{3}$ Ag . . .	27 400	26 905	26 824	26 311	26 108	25 537
Neusilber	35 712	34 688	34 534	33 664	33 280	32 512
Platiniridium:						
0,2 Ir + 0,8 Pt . . .	31 848	29 870	29 390	27 504	26 712	24 440
Platinrhodium:						
0,1 Rh + 0,9 Pt . .	18 417	14 532	13 719	10 778	9 834	7 134
Phosphorbronze . . .	9 071	8 581	8 483	8 054	7 883	7 371

Aehnlich verhielten sich viele andere Legirungen. Nur bei den Legirungen Platinrhodium, Aluminiumkupfer (0,06 Al + 0,94 Cu) und einigen wenigen anderen fand sich ein etwas rascheres Fallen des Widerstandes mit steigender Temperatur. Doch ist selbstverständlich das Verhältniss der Zusammensetzung, die Concentration, mit entscheidend. Eigenartig verlaufende Zahlen ergaben sich für Manganin (0,04 Ni + 0,12 Mn + 0,84 Cu), hier stieg erst der Widerstand mit abnehmender Temperatur, um später (von etwa — 100° C. ab) wie bei allen anderen Legirungen oder Metallen bei weiterem Sinken der Temperatur zu fallen. Stellt man für Legirungen die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur durch eine lineare Gleichung, $\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + \beta \tau)$, dar, die also für Manganin nicht zutreffen würde, so ist hiernach die Grösse β für sie viel kleiner als für reine Metalle; während sie bei diesen zwischen etwa 0,001 und 0,007 schwankt, liegt sie bei jenen zwischen 0,0002 und 0,004. Insbesondere zeigt das sogenannte Constantan (0,6 Cu + 0,4 Ni) eine sehr geringe Beeinflussung des Widerstandes durch die Temperatur.

Setzt sich der Widerstand einer Legirung aus einem metallischen Widerstande und einem Uebergangswiderstande zusammen, so würde hiernach der letztere nicht den Gesetzen jenes folgen. Dementsprechend scheint auch der Widerstand der Legirungen nicht im absoluten Nullpunkt der Temperatur zu verschwinden, wie für reine Metalle anzunehmen war. Bei diesem absoluten Nullpunkt würden die Legirungen nur noch den Uebergangswiderstand äussern, der dann nicht Null wäre, wenigstens nicht, soweit aus den vorliegenden Beobachtungen durch Extrapolation geschlossen werden kann. Das hat, wie wir später sehen werden, theoretisch einige Bedeutung.

[1]) Aus Winkelmann, Handbuch d. Physik 4 [2], 354, nach den Versuchen von Dewar und Fleming.



Beim Uebergang in den flüssigen Zustand ändert sich der Widerstand der Metalle plötzlich, und zwar wächst er in der Regel an, bei Wismuth und Antimon nimmt er jedoch ab. So war nach De la Rive[1]) in Einheiten der Leitfähigkeit des Quecksilbers bei 21° C.:

	Zinn	Zink	Blei	Cadmium	Wismuth	Antimon
x fest	4,4	5,2	1,9	5,0	0,43	0,59
x flüssig . . .	2,0	2,6	1,0	2,8	0,73	0,84

Wie die ersten vier Metalle verhalten sich auch Quecksilber, Kalium, Natrium, Thallium u. a. Für festes Quecksilber zeigt sich sogar die Leitfähigkeit viermal so gross wie für flüssiges. Hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur folgen geschmolzene Metalle der gleichen Regel wie feste, doch ist sie bei ihnen nicht so erheblich wie bei diesen. Aehnliches gilt für die Legirungen ohne Wismuth und Antimon, während bei den Legirungen mit diesen beiden Metallen naturgemäss die Zusammensetzung mit entscheidet. Nach den Versuchen von Herrn C. L. Weber[2]) fällt der Widerstand einer Zinn-Wismuthlegirung beim Schmelzen, steigt also die Leitfähigkeit an, solange der Wismuthgehalt etwas mehr beträgt als 55 Proc., unterhalb dieser Grenze überwiegt der Einfluss des Zinns, und der Widerstand steigt an. Wismuth- und Antimonlegirungen werden also bei gewissen Zusammensetzungen ohne Widerstandsänderung aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, die Curven der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur wird dann den Schmelzpunkt ohne Unstetigkeit passiren, während sie sonst an dieser Stelle nach der einen oder nach der anderen Seite umknickt.

Uebrigens verhalten sich die Legirungen mit Antimon und Wismuth wie Metalle, sie leiten also metallisch, worüber die Untersuchungen von E. Elsässer[3]) zu vergleichen sind, der Legirungen Sb_2Zn_3, Sb_2Cu_3, $SbAg_3$, Sb_4Sn_3, Bi_2Pb_3 auf ihre Leitfähigkeit geprüft und in keinem Falle Zersetzung gefunden hat.

Für concentrirte flüssige Amalgame glauben die Herren Vicentini und Cataneo[4]) die Beziehung

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (v_1 + v_2)}{\sigma_1 v_2 + \sigma_2 v_1}$$

festgestellt zu haben, in der die σ die Widerstände des Amalgams und seiner Componenten, die v die Volumina, nach denen das Quecksilber mit dem betreffenden Metall gemischt ist, bedeuten. Für so hohe Temperatur, dass dieses Metall für sich schmelzen würde, ermitteln sie aus der obigen Gleichung den Widerstand dieses geschmolzenen reinen

[1]) Compt. rend. 57, 698 (1863). — [2]) Wiedem. Ann. 34, 577 ff. (1888). — [3]) Ibid. 8, 455 (1879). — [4]) Beibl. f. Phys. 1892, S. 676.



Metalles. Ich vermag aber nicht zu sagen, in welcher Weise, ohne einen Kreisschluss zu begehen.

Wir wenden uns nun zu einigen allgemeineren Betrachtungen.

Die ersten Untersuchungen von Arndtsen [1]) aus dem Jahre 1858 hatten für einige Metalle, Platin, Kupfer, Silber, Aluminium und Blei, lineare Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur ergeben, und es fand sich für Temperaturen zwischen 0° und 150° C. als Coëfficient der Temperatur im Durchschnitt von Zahlen, die zwischen 0,0033 und 0,0039 lagen, der Betrag 0,003 66. Clausius [2]) machte nun darauf aufmerksam, dass diese Grösse dem Ausdehnungscoëfficienten der idealen Gase gleichkommt, und schloss, dass anscheinend der Widerstand der Metalle proportional der absoluten Temperatur anwächst, also sei

$$1)\qquad \sigma = \sigma_0 \frac{\vartheta}{\vartheta_0}, \quad \varkappa = \varkappa_0 \frac{\vartheta_0}{\vartheta}.$$

Eisen bildete nach den Versuchen Arndtsen's eine Ausnahme. Spätere Untersuchungen haben die obige Beziehung nur in grossen Zügen bestätigt. Die schon erwähnten von Matthissen und v. Bose [3]) ergaben im Durchschnitt aus Untersuchungen an den Metallen Ag, Cu, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, As, St, Bi, Th, Fe, K, Na:

$$\varkappa = \varkappa_0 (1 + 0{,}003\,853\,\tau + 0{,}000\,008\,624\,\tau^2)$$

zwischen 0° und 100°. Hieraus würde als mittlerer Temperaturcoëfficient für den Widerstand folgen 0,004 26 und eine geringere Zahl, wenn das Eisen aus der Berechnung ausgenommen werden sollte. Die ferneren Untersuchungen der Herren Bénoit, Dewar und Fleming, sowie Jäger und Diesselhorst ergaben im gleichen Temperaturintervall für den mittleren Temperaturcoëfficienten, wenn man die Zahl für Quecksilber ausschliesst, 0,003 86, 0,004 37, 0,004 29. Nur der aus Herrn Bénoit's Versuchen abgeleitete mittlere Temperaturcoëfficient entspricht einigermaassen der Vermuthung von Clausius. Namentlich übel für die Clausius'sche Vermuthung ist, dass nach fast allen neueren Untersuchungen der Temperaturcoëfficient nicht unerheblich grösser ist als der Coëfficient der Gasausdehnung, denn das Mittel aus sämmtlichen vier Beobachtungsreihen an je 14 bis 19 Metallen ergiebt 0,004 20, was von dem theoretischen Werthe 0,003 67 doch bedeutend abweicht. Und endlich haben, wie hervorgehoben, alle bisherigen Beobachtungen dargethan, dass einfache lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei der überwiegenden Zahl der reinen Metalle überhaupt nicht den Thatsachen entspricht. Man könnte vielleicht annehmen, dass wenigstens die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur sich ändert, aber auch dem stehen die Unter-

---

[1]) Pogg. Ann. **104**, 1 ff. (1858). — [2]) Ibid. **104**, 656 (1858). — [3]) Ibid. **115**, 355 (1862).



suchungen entgegen. So kann man der Annahme einer Proportionalität des Widerstandes mit der absoluten Temperatur nur theoretisch einigen Werth beimessen und praktisch sie lediglich als erste Annäherung gelten lassen, die in gewissen Fällen, so bei Eisen und Nickel einerseits, Quecksilber und anderen geschmolzenen Metallen, sowie Legirungen und Amalgamen andererseits, fast ganz versagt.

Eigenthümlich verhält sich Kohle, welche insofern metallisch leitet, als sie bei Stromdurchgang keine Zersetzungserscheinungen zeigt. Siemens und Beetz haben schon nachgewiesen, dass der Widerstand dieser Substanz mit wachsender Temperatur abnimmt, statt, wie bei den Metallen, zuzunehmen. Eingehende Untersuchungen des Herrn Muraoka[1]) thun dar, dass der Widerstand als quadratische Function sich darstellt,

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + \beta_1 \tau + \beta_2 \tau^2),$$

woselbst β_1 sich immer negativ, β_2 positiv erwies. Für Graphit war die Gleichung

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 - 0{,}000\,739\,\tau + 0{,}000\,000\,273\,\tau^2).$$

Für andere Kohlenarten fanden sich Werthe für β_1 zwischen — 000 156 und — 0,000 425, für β_2 zwischen + 0,000 000 129 und 0,000 000 915. Jedenfalls nimmt der Widerstand mit von 0° C. wachsender Temperatur zuerst ab, um später von gewisser höherer Temperatur an mit weiter wachsender Temperatur, wie bei den Metallen, zuzunehmen. Für Graphit würde die Grenztemperatur liegen bei etwa 1360° C., für andere Kohlenarten würde sie geringer sein, so für eine der untersuchten Kohlenarten nur etwa 150° C. betragen.

Hiernach ist hinsichtlich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur Kohle von den Metallen doch zu trennen.

Die Clausius'sche Annahme hat Herrn F. Auerbach[2]) zu einer nicht uninteressanten Bemerkung Anlass gegeben. Bekanntlich ist die innerhalb einer Zeit dt entstehende Temperaturerhöhung $d\vartheta$ der in der gleichen Zeit auftretenden Wärmevermehrung dQ proportional. Es handle sich um einen sehr dünnen Leiter vom specifischen Widerstand σ. Die bei der Temperatur ϑ in der Zeit dt entstehende Joulewärme im Drahte ist dann $\frac{E^2 q\, dt}{\mathfrak{L}\sigma}$ [Bd. III, 1, S. 334, Gl. 3_3)], die durch Strahlung nach Aussen verlorengehende $-bh\,dt$, woselbst h das äussere Strahlungsvermögen des Drahtes bedeutet und b ein Factor ist, der von der Länge $\mathfrak{L}$ und dem Umfange des Drahtes abhängt und durch die gewählten Einheiten bestimmt wird. Hiernach haben wir

$$2) \qquad d\vartheta = \lambda \left(\frac{E^2 q}{\mathfrak{L}\sigma} - bh\right) dt.$$

---

[1]) Wiedem. Ann. 13, 307 (1881). — [2]) Ibid. 8, 479 ff. (1879).

λ ist dem Reciproken der specifischen Wärme c der Substanz des Drahtes und seiner Masse M proportional. Indem noch gesetzt wird $\frac{E^2 q}{\mathfrak{L}} = a$, kann a für unveränderliche Stromstärke als constant und wegen des geringen Einflusses, den ϑ auf $\mathfrak{L}$ und q hat, auch als von ϑ unabhängig angesehen werden. Es ist dann

$$2_2)\qquad M c d\vartheta = \left(\frac{a}{\sigma} - b h\right) dt,$$

oder

$$2_3)\qquad M c \sigma d\vartheta = (a - b h \sigma)\, dt.$$

Herr Auerbach betrachtet nun den besonderen Fall, dass

$$3)\qquad c\sigma = \mu \frac{d(h\sigma)}{d\vartheta}$$

ist, woselbst μ eine Constante bedeuten soll. Man hat alsdann

$$4)\qquad M\mu\, d(h\sigma) = [a - b(h\sigma)]\, dt$$

und die Gleichung wird integrabel und ergiebt

$$5_1)\qquad a - b(h\sigma) = A e^{-\frac{b}{M\mu} t}$$

mit A als Integrationsconstante. Die Grösse h ist bekanntlich eine Function der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Umgebung, die mit dieser Differenz verschwindet. Die Temperatur der Umgebung sei nun und bleibe ϑ'. Wenn der Strom zu fliessen beginnt, ist $\vartheta = \vartheta'$, σ sei dann σ', und wir haben

$$5_2)\qquad a - b(h\sigma) = a e^{-\frac{b}{M\mu} t}; \quad h = 0, \quad \sigma = \sigma', \quad \text{für } \vartheta = \vartheta'.$$

Das Weitere hängt von der Annahme ab, die wir für σ, c, h als Functionen von ϑ machen. Setzen wir, was ja am nächsten liegt,

$$6)\qquad \begin{cases} \sigma = \sigma'[1 + \alpha_1(\vartheta - \vartheta') + \alpha_2(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots], \\ c = c'[1 + \beta_1(\vartheta - \vartheta') + \beta_2(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots], \\ h = h'[(\vartheta - \vartheta') + \gamma_2(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots), \end{cases}$$

so giebt die Gleichung 3)

$$7)\quad \sigma' c'[1 + (\alpha_1 + \beta_1)(\vartheta - \vartheta') + (\alpha_2 + \beta_2 + \alpha_1\beta_1)(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots]$$
$$= \mu\sigma' h'[1 + 2(\alpha_1 + \gamma_2)(\vartheta - \vartheta') + 3(\alpha_1\gamma_2 + \alpha_2 + \gamma_3)(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots],$$

also

$$8)\qquad c' = \mu h', \quad \sigma' c'(\alpha_1 + \beta_1) = 2\mu\sigma' h'(\alpha_1 + \gamma_2),$$
$$\sigma' c'(\alpha_2 + \beta_2 + \alpha_1\beta_1) = 3\mu\sigma' h'(\alpha_1\gamma_2 + \alpha_2 + \gamma_3), \ldots$$

Aus diesen Gleichungen folgt dann

$$9)\quad \mu = \frac{c'}{h'}, \quad \alpha_1 = \beta_1 - 2\gamma_2, \quad 2\alpha_2 = \beta_2 + \beta_1^2 - 5\beta_1\gamma_2 + 6\gamma_2^2 - 3\gamma_3.$$

Giebt es Substanzen — es brauchen durchaus nicht Metalle zu sein — für die die obigen Beziehungen zwischen den Temperaturcoëfficienten des elektrischen Widerstandes, der specifischen Wärme und der Aussenstrahlung erfüllt sind, so ist für sie die Bewegung der Temperatur allgemein durch die einfache Exponentialformel unter 5_1) und 5_2) bestimmt. Aber gerade für Metalle scheinen mir die obigen Beziehungen in der Regel nicht erfüllbar. Schon die zweite von ihnen erregt Bedenken, denn β_1 ist für Metalle sehr klein, $2\gamma_2$ dagegen hat einen nicht unerheblichen und dazu positiven Werth, so dass der Coëfficient α_1 negativ würde, während er dem Früheren zu Folge positiv sein muss.

Herr Auerbach hat eine andere Darstellung für die σ, c, h gewählt und ist dadurch zu einer anderen Fragestellung gelangt. Er setzt:

$$10)\qquad \begin{cases} \sigma = \sigma_0\,(1 + a_1\tau + a_2\tau^2 + \cdots), \\ c = c_0\,(1 + b_1\tau + b_2\tau^2 + \cdots), \\ h = h_0\,[\tau - \tau' + \gamma\,(\tau - \tau')^2 + \cdots], \end{cases}$$

woselbst die τ Celsiusgrade bedeuten sollen und τ' also $= \vartheta' - 273$, die Temperatur der Umgebung in solchen Celsiusgraden angiebt.

Die Bedingungsgleichung unter 3) führt dann zu den Beziehungen

$$11)\qquad c_0 = \mu h_0\,[1 - (a_1 + 2\gamma)\,\tau' + a_1\gamma\tau'^2],$$

$$c_0\,(a_1 + b_1) = \mu h_0\,[2\,(a_1 + \gamma) - 2\,\tau'\,(2\,a_1\gamma + a_2) + 2\,a_2\gamma\tau'^2], \text{ u. s. f.}$$

Bleiben wir in allen Darstellungen unter 10) bei der ersten Potenz von τ bezw. $\tau - \tau'$ stehen, so wird

$$c_0 = \mu h_0\,(1 - a_1\tau'), \quad c_0\,(a_1 + b_1) = \mu h_0\,(2\,a_1),$$

somit

$$a_1 + b_1 = \frac{2\,a_1}{1 - a_1\tau'}.$$

Für Metalle ist b_1 sehr klein selbst gegen a_1, somit

$$a_1 = -\frac{1}{\tau'}.$$

Man kann diese Gleichung (wie selbstverständlich alle Gleichungen unter 11) überhaupt) in doppelter Weise auffassen. Entweder setzt sie diejenige Temperatur der Umgebung fest, die herrschen muss, wenn eine so einfache Bewegung der Temperatur im Drahte, wie durch die Gleichung unter 5_1) oder 5_2) dargestellt, soll stattfinden können. Da a_1 erfahrungsmässig bei Metallen nahezu $\frac{1}{273}$ ist, wäre dann $\tau' = -273$, d. h. $\vartheta' = 0$, die Umgebung müsste die absolute Temperatur Null haben. Oder, man betrachtet τ' als bekannt und erhält dann a_1. Nun sagt Herr Auerbach: Da die Bewegung der Temperatur nach den Beziehungen unter 5) eine besonders einfache ist, wird sie auch nur bei einer besonderen Temperatur der Umgebung erfolgen. Unter allen

Temperaturen giebt es aber allgemein nur eine Temperatur, der eine Besonderheit zuzuschreiben ist, das ist eben die Temperatur Absolut Null. Also wäre τ' von vornherein gleich — 273 anzusetzen und man erhielte $a_1 = \frac{1}{273}$, was der Clausius'schen Vermuthung entspricht. Kaum brauche ich hervorzuheben, dass es sich hier nicht um eine Beweisführung handelt, zumal ja der Einfluss der Umgebung, ohne dass an der Substanz des Metalls irgend etwas geändert wird, lediglich durch Behandlung der Oberfläche des Drahtes, beliebig variirt und ganz aufgehoben werden kann, so dass ihre Temperatur gar nicht in Frage kommt. Das Einzige, was man aus der Auerbach'schen Theorie schliessen kann, ist, was oben hinsichtlich der Bedeutung der Gleichungen unter 9) gesagt ist. Auch ist ja die Darstellung unter 10) principiell gar nicht von der hier zuerst gewählten und dem Problem gemässen unter 6) verschieden. Die Theorie aber zeigt, dass man in der That unter Umständen elektrischen Widerstand, specifische Wärme und Strahlungsvermögen in endliche Beziehung zu einander bringen kann (vergl. auch S. 481).

Wegen der weiteren Näherungsrechnungen des Herrn F. Auerbach darf ich auf die Abhandlung selbst verweisen.

Im zweiten Bande dieses Werkes, S. 291, sowie in der ersten Hälfte des dritten Bandes, S. 374 u. f., ist schon auf das eigenartige Wiedemann-Franz'sche Gesetz hingewiesen, nach dem das Verhältniss der Wärmeleitung zur Elektricitätsleitung durch eine für alle Metalle und bei allen Temperaturen geltende Zahl soll dargestellt werden können. Es ist dann in dem letztgenannten Bande auf S. 383 hervorgehoben, dass nach Herrn L. Lorenz Unabhängigkeit von der Temperatur nicht bestehen, jenes Verhältniss vielmehr der absoluten Temperatur proportional sein soll, wie auch die an gleicher Stelle behandelte Drude'sche Theorie der Thermoelektricität ergab, und nicht minder die Riecke'sche. Hier ist nun das von der Erfahrung gelieferte Material zu betrachten und die Theorie weiter zu behandeln.

Die Entdecker[1]) jenes Gesetzes haben sich damit begnügt, die beiden Leitungsfähigkeiten $\overline{k}$ und $\varkappa$ (bezogen auf die Leitungsfähigkeiten des Silbers, die je gleich 100 gesetzt sind und genommen bei gewöhnlicher Temperatur) gegenüber zu stellen, nämlich:

	Cu	Au	Messing	Sn	Fe	Pb	Pt	Bi
$\overline{k}$	73,6	53,2	23,6	14,5	11,9	8,5	8,4	1,8
$\varkappa$	73,3	58,5	21,5	22,6	13,0	10,7	10,3	1,9

[1]) Pogg. Ann. 89, 530 (1853).



Sie schlossen auch nur, dass beide Leitfähigkeiten gleichen Gang zeigen und durch die gleichen Grössen bestimmt werden. Die genaueren Ermittelungen von G. Kirchhoff und G. Hansemann [1]) haben zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnissen geführt:

Metall	Wärmeleitung $\bar{k}_{15}$ bei 15° C.	Elektricitätsleitung $\varkappa_{15}$ bei 15° C.	$\left(\frac{\bar{k}}{\varkappa}\right)_{15}$	Mittel
Eisen I	0,1418	$7,12 \times 10^{-5}$	1992	2086
„ II	0,0964	$4,25 \times 10^{-5}$	2268	
„ III	0,1375	$6,88 \times 10^{-5}$	1999	
Blei I	0,0793	$4,78 \times 10^{-5}$	1659	1669
„ II	0,0853	$5,08 \times 10^{-5}$	1678	
Zinn I	0,1446	$9,24 \times 10^{-5}$	1565	—
Zink I	0,2662	$16,41 \times 10^{-5}$	1622	1630
„ II	0,2545	$15,53 \times 10^{-5}$	1639	
Kupfer	0,4152	$25,17 \times 10^{-5}$	1650	—

Die Einheiten sind absolute. Die Zahlen in der letzten Spalte stehen einander in der That ziemlich nahe, selbst die Zahlen für Eisen, das ja in Folge seiner Magnetisirbarkeit überhaupt besondere Verhältnisse in der Stromleitung zeigt, fallen nicht übermässig aus der Reihe der übrigen Zahlen heraus. Das Mittel aller Zahlen gäbe 1786. Von diesem Mittel weichen die Zahlen für Eisen [2]) nach der einen Richtung, die für alle übrigen Metalle nach der anderen Richtung ab. Lässt man also die Zahlen für Eisen fort, so wäre die Mittelzahl 1636, und davon betrüge die grösste Abweichung, bei Zinn, 71 (gegen $4^1/_2$ Proc.).

Weitere einer besonderen Betrachtung zu unterziehende Untersuchungen verdankt man Herrn L. Lorenz [3]), sie sind bei zwei Temperaturen ausgeführt, die in der Nähe von 0° C. und 100° C. lagen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse reducirt auf 0° C. und 100° C., wiederum in absoluten Einheiten:

Metall	Wärmeleitung		Elektricitätsleitung		$\frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}} \Big/ \frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$
	$\bar{k}_0$	$\bar{k}_{100}$	$\varkappa_0 \times 10^5$	$\varkappa_{100} \times 10^5$			
Kupfer	0,7198	0,7226	45,74	33,82	1574	2137	1,358
Magnesium	0,3760	0,3760	24,47	17,50	1537	2149	1,398
Aluminium	0,3435	0,3619	22,46	17,31	1529	2091	1,367
Messing (roth)	0,2460	0,2827	15,75	13,31	1562	2123	1,360
Cadmium	0,2200	0,2045	14,41	10,18	1527	2009	1,315

[1]) Wiedem. Ann. 13, 417 (1881). — [2]) Zu vergleichen insbesondere Reinganum, Physik. Zeitschr. 7, Nr. 21 (1906). — [3]) Ibid. 13, 422, 582 (1881).

Metall	Wärmeleitung		Elektricitätsleitung		$\frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}} \Big/ \frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$
	$\bar{k}_0$	$\bar{k}_{100}$	$\varkappa_0 \times 10^5$	$\varkappa_{100} \times 10^5$			
Messing (gelb) . .	0,2041	0,2540	12,62	11,00	1617	2309	1,428
Eisen	0,1665	0,1627	10,37	6,628	1605	2455	1,530
Zinn	0,1528	0,1423	9,346	6,524	1635	2181	1,334
Blei	0,0836	0,0764	5,141	3,602	1627	2122	1,304
Neusilber	0,0700	0,0887	3,766	3,632	1858	2443	1,314
Antimon	0,0442	0,0396	2,199	1,522	2011	2603	1,294
Wismuth	0,0177	0,0164	0,929	0,630	1900	2510	1,372

Auch aus diesen Zahlen erhellt, dass das Verhältniss der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektricität für alle Metalle bei gleicher Temperatur nahezu das gleiche ist. Hier bleibt Eisen innerhalb der Reihe der meisten anderen Metalle und fallen Neusilber, Antimon und Wismuth heraus. Rechnet man die Verhältnisszahlen mit Hülfe des aus den letzten Spalten zu entnehmenden Temperaturcoëfficienten auf 15° C. um, so wird für

	Eisen	Blei	Zinn	Kupfer
$\frac{\bar{k}_{15}}{\varkappa_{15}}$ . . .	1733	1701	1717	1658

Die Zahl für Kupfer stimmt fast genau mit der von Kirchhoff und Hansemann ermittelten überein, die Zahlen für die anderen drei Metalle weichen von denen der genannten Forscher ab, jedoch nur bei Eisen erheblich, nämlich um 20 Proc., bei Blei dagegen um 2,4 Proc., bei Zinn um etwa 9 Proc.

Besonders bemerkenswerth ist aber, dass nach den Bestimmungen des Herrn L. Lorenz das Verhältniss der beiden Leitfähigkeiten in starker Abhängigkeit von der Temperatur steht. Aus den Zahlen in der letzten Spalte schliesst er, dass im Durchschnitt jenes Verhältniss der absoluten Temperatur proportional ist. Dieses hatte er schon im Jahre 1872 vermuthet[1]), und es ist schon in der ersten Abtheilung des dritten Bandes dieses Werkes gezeigt worden, dass die Elektronentheorie der Strom- und Wärmeleitung, wie sie von den Herren Riecke und Drude ausgebildet ist, zu der gleichen Annahme führt. Der Mittelwerth aller Zahlen in der letzten Spalte ergiebt in der That 1,363, wenig abweichend von der theoretischen Zahl 1,367. Im Durchschnitt hätte man also in der That

$$12_1) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \lambda \vartheta = 6{,}099\, \vartheta$$

Rechnet man die Wärmemengen in Wattsecunden und die Widerstände in Ohm, so ist (Bd. 3, 1, S. 237)

[1]) Pogg. Ann. 147, 429 (1872).

$$12_2)\qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = 25{,}64\,\vartheta \times 10^{-9}.$$

Im Einzelnen bestehen freilich erhebliche Abweichungen von diesem Durchschnittsergebniss. Hiernach werden das Wiedemann-Franz'sche Gesetz wie das L. Lorenz'sche in der That Durchschnittsgesetze sein, ohne dass wir zu sagen vermögen, welchen Umständen die zweifellos vorhandenen Abweichungen von diesen Gesetzen zuzuschreiben sind. Als Durchschnittsgesetze aber sind sie von höchstem Interesse.

Herr H. F. Weber[1]) hat geglaubt, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz in der Weise berichtigen zu müssen, dass er das Verhältniss der Leitfähigkeiten als lineare Funktion der auf Volumeneinheit bezogenen specifischen Wärme darstellte, mit (bei gleicher Temperatur) für alle Metalle gleichen Coëfficienten. Demnach sollte allgemein sein, z. B. bei 0° C.:

$$13)\qquad \frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0} = 877 + 136\,c\,\mu,$$

woselbst c die specifische Wärme in Grammcalorien und μ die Masse in Gramm von einem Cubikcentimeter der betreffenden Substanz ist. Die von ihm ermittelten Zahlenwerte für das Verhältniss der Leitfähigkeiten weichen aber zum Teil so sehr von allen anderen entsprechenden Zahlenwerthen ab, dass man einstweilen die Richtigkeit seiner Formel mit Recht hat anzweifeln müssen[2]). So sind die Werthe von $c\mu$ für Kupfer und Blei 0,815 und 0,330 also sehr verschieden von einander. Dementsprechend giebt er auch für das Verhältniss der Leitfähigkeiten an bei Kupfer 2007, bei Blei 1345 mit einer Differenz von + 662. Nach Herrn L. Lorenz sind die entsprechenden Zahlen 1574 und 1627 mit einer Differenz von — 53, ähnlich nach Kirchhoff und Hansemann 1650 und 1661 mit einer Differenz von — 11.

Zuletzt erwähne ich noch die sehr genauen Ermittelungen der Herren Jäger[3]) und Diesselhorst über die gleiche Verhältnisszahl. Sie geschahen nach einer von Herrn F. Kohlrausch[4]) angegebenen und theoretisch begründeten Methode mittelst elektrischer Heizung, welche jene Verhältnisszahl unmittelbar in einem Versuch zu bestimmen gestattete.

Fliesst durch einen Körper ein elektrischer Strom, der in ihm Temperaturverschiedenheiten hervorbringt und wird Wärme weder zugeführt noch abgeleitet, so giebt das Princip der Erhaltung der Energie für jede durch die Coordinaten x, y, z bestimmte Stelle des Körpers bei stationärem Zustand

---

[1]) Monatsberichte der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1880. — [2]) Zu vergleichen Kirchhoff und Hansemann in ihrer citirten Arbeit. — [3]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3, 273 ff. — [4]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Juli 1899.

$$14)\qquad 0 = \varkappa\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right] + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}}{\partial z},$$

woselbst V das Potential an der Stelle x, y, z bedeutet. Der mit $\varkappa$ multiplicirte Teil ist die an der Stelle x, y, z entstehende Joulewärme, der andere aus drei Gliedern zusammengesetzte Teil giebt die in gleicher Zeit durch Leitung an die gleiche Stelle gelangende Wärme [Bd. 1, S. 257, Formel 20_2); Bd. 3, 1, S. 334, Formel 3_3)]. Ausserdem muss sein [Bd. 3, 1, S. 192, Formel 48)]:

$$15)\qquad \frac{\partial \varkappa\frac{\partial V}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \varkappa\frac{\partial V}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \varkappa\frac{\partial V}{\partial z}}{\partial z} = 0.$$

Messen wir die V in Volt, die Widerstände in Ohm, so sind die Wärmemengen in Wattsecunden auszudrücken.

Das sind zwei partielle Differentialgleichungen für V und ϑ. Herr Kohlrausch wendet sie auf den Fall eines geraden zylindrischen, nicht ausstrahlenden Leiters an, indem er zugleich $\bar{k}$ und $\varkappa$ als nur von der Temperatur abhängig ansieht. Die Gleichungen geben für diesen Fall

$$16_1)\qquad \varkappa\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \bar{k}\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{\partial \bar{k}}{\partial x} = 0,$$

$$17_1)\qquad \varkappa\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \varkappa}{\partial x} = 0,$$

oder, indem $\frac{\partial \bar{k}}{\partial x}$ und $\frac{\partial \varkappa}{\partial x}$ durch $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ ersetzt werden, und man noch zur Abkürzung schreibt

$$18)\qquad \frac{\partial \bar{k}}{\partial \vartheta} = \bar{k}', \quad \frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta} = \varkappa',$$

$$16_2)\qquad \frac{\varkappa}{\bar{k}}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)^2\frac{\bar{k}'}{\bar{k}} = 0,$$

$$17_2)\qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{\varkappa'}{\varkappa} = 0,$$

oder, indem ϑ als Function von V angesehen wird:

$$16_3)\qquad \frac{\varkappa}{\bar{k}}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial \vartheta}{\partial V}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\bar{k}'}{\bar{k}}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 = 0,$$

$$17_3)\qquad \frac{\partial \vartheta}{\partial V}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\varkappa'}{\varkappa}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 = 0,$$

woraus folgt, da $\frac{\partial V}{\partial x}$ von Null verschieden sein soll,

$$19) \qquad \frac{\varkappa}{\bar{k}} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial V^2} + \left(\frac{\bar{k}'}{\bar{k}} - \frac{\varkappa'}{\varkappa}\right)\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2 = 0.$$

Setzen wir

$$20) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \alpha,$$

so wird

$$21) \qquad \frac{1}{\alpha} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial V^2} + \frac{1}{\alpha}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2 \frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta} = 0.$$

Diese Gleichung giebt als Integral

$$22) \qquad \int \alpha\, d\vartheta = -\tfrac{1}{2} V^2 + C V + C', \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial V} = \frac{C - V}{\alpha},$$

woselbst C, C' Integrationsconstanten bedeuten, die sich durch die Verhältnisse an den Elektroden bestimmen. V_1, V_2 seien die Potentiale, ϑ_1, ϑ_2 die Temperaturen an den Elektroden, so haben wir

$$-\tfrac{1}{2} V_1^2 + C V_1 + C' = 0, \quad -\tfrac{1}{2} V_2^2 + C V_2 + C' = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \alpha\, d\vartheta,$$

somit

$$23) \quad C = \frac{V_1 + V_2}{2} + \frac{\beta}{V_2 - V_1}, \qquad C' = -\tfrac{1}{2} V_1 V_2 - \beta \frac{V_1}{V_2 - V_1},$$

woselbst

$$24) \qquad \beta = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \alpha\, d\vartheta$$

ist. Für gleich temperirte Elektroden wird β Null und

$$25) \qquad \int_{\vartheta_1}^{\vartheta} \alpha\, d\vartheta = \tfrac{1}{2}(V_1 - V)(V - V_2),$$

also nach dem Durchschnittsgesetz von L. Lorenz

$$26) \qquad \vartheta^2 - \vartheta_1^2 = \frac{1}{\lambda}(V_1 - V)(V - V_2).$$

Das Maximum der Temperatur tritt ein an der Stelle des mittleren Potentials, und es ist bestimmt durch

$$27) \qquad \vartheta_{max}^2 - \vartheta_0^2 = \frac{1}{4\lambda}(V_2 - V_1)^2 = 9\,750\,000\,(V_2 - V_1)^2.$$

V_1 und V_2 sind in Volt anzugeben. Ist $\vartheta_0 = 273$ und $V_2 - V_1 = 1$ Volt, so wird, ohne Ausstrahlung, die höchste erreichbare Temperatur $\vartheta = 3134$ oder 2861° C. Die Stelle im Stabe, an der sich diese Temperatur findet, hängt von den Werthen von V_1 und V_2 selbst ab. Ist beispielsweise eine Elektrode zur Erde abgeleitet, so wäre diese Stelle dort zu suchen, wo das Potential $^1/_2$ Volt herrscht. Dieses führe ich nur an wegen gewisser Berechnungen des Herrn L. Lorenz, die

später noch zu discutiren sind. Die Herren Jäger und Diesselhorst sind von der Kohlrausch'schen Gleichung unter 22) ausgegangen. Wegen der Benutzung dieser Gleichung und der Anordnung der Untersuchungen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die Ergebnisse aber sind im Folgenden zusammengestellt:

Metall	Leitungsverhältniss $10^8\left(\frac{\bar{k}}{\varkappa}\right)_{18^0}$	Leitungsverhältniss $10^8\left(\frac{\bar{k}}{\varkappa}\right)_{100^0}$	Temperaturcoëfficient in pro Mille
Aluminium	636	848	4,37
Kupfer	668	870	3,94
Silber	686	885	3,77
Gold	718	921	3,67
Nickel	699	910	3,93
Zink	672	871	3,85
Cadmium	706	909	3,73
Blei	715	938	4,07
Zinn	735	929	3,4
Platin	753	1017	4,64
Palladium	754	1021	4,69
Eisen	820	1096	4,36
Wismuth	964	1080	1,51
Rothguss	757	959	3,46
Constantan	1106	1314	2,39
Manganin	914	1110	2,74

Die Zahlen bestätigen die durchschnittliche Geltung des Wiedemann-Franz'schen wie des L. Lorenz'schen Gesetzes. Das Mittel der Temperaturcoëfficienten findet sich zu 0,003 65, also sehr genau dem L. Lorenz'schen Gesetze entsprechend. Im Einzelnen bestehen auch hier wieder sehr bedeutende Abweichungen gegen beide Gesetze, die nicht bloss den Unsicherheiten der Bestimmungen zuzuschreiben, sondern in der Natur der Sache begründet sind. Im Durchschnitt erhält man

$$12_3)\qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = 26,26\,\vartheta \times 10^{-9},$$

was mit der aus den L. Lorenz'schen Versuchen abgeleiteten Gleichung unter 12_2) auffallend gut übereinstimmt [1]). Die Mittelgleichung würde lauten

$$12_4)\qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = 25,95 \times 10^{-9}\,\vartheta$$

in praktischen elektromagnetischen Einheiten und 1 Wattsecunde als calorischer Einheit, dagegen

[1]) Vergl. auch spätere Versuche von Grüneisen, die für 18° C. ähnliche Resultate geliefert haben. Ann. f. Phys. 3, 43 (1900).



$$12_5)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = 6{,}175\,\vartheta$$

in absoluten elektromagnetischen Einheiten mit Grammcalorien als calorischer Einheit. Nimmt man absolute elektrostatische Einheiten und misst die Wärme in absoluten Arbeitseinheiten, so ist noch mit $J = 42{,}2 \times 10^6$ zu multipliciren und (Bd. 3, 1, S. 236) mit $\left(\frac{1}{9}10^{-20}\right)^{-1}$ zu dividiren, so dass wird

$$12_6)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = 28{,}954 \times 10^{-14}\,\vartheta$$

in absoluten elektrostatischen Einheiten mit Erg als Wärmeeinheit.

In Bd. 3, 1, S. 380 ff. habe ich die Drude'sche [1]) Theorie der Thermoelektricität entwickelt, und daselbst unter 111) die Drude'sche Gleichung mitgetheilt [2]):

$$28)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2 \vartheta.$$

Hieraus würde im Durchschnitt für alle Metalle und nach allen Untersuchungen folgen:

$$29_1)\qquad \frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}660 \times 10^{-7}.$$

Ist $\overline{\psi}$ die mittlere Moleculargeschwindigkeit und m die wirkliche Masse einer Molekel, so haben wir $\mathfrak{g}\,\vartheta = {}^1/_2\, m\overline{\psi}^2$. Für Wasserstoff H_2 ist bei $\vartheta = 273$ das $\overline{\psi} = 184\,237$ (Bd. 1, S. 134), ferner nach Untersuchungen, die später besprochen werden, $\frac{2e}{m} = 2{,}896 \times 10^{14}$, somit

$$29_2)\qquad \frac{\mathfrak{g}}{e} = \frac{1}{273}\,\frac{(184\,237)^2}{2{,}896 \times 10^{14}} = 4{,}29 \times 10^{-7}.$$

Von diesem Werthe für $\mathfrak{g}/e$ weicht der obige $4{,}66 \times 10^{-7}$ nicht erheblich ab.

Im Sinne der Drude'schen Theorie der Stromleitung hatte sich ergeben, dass das Wiedemann-Franz-L. Lorenz'sche Gesetz, das „Gesetz der Leitverhältnisse", wie wir es nennen wollen, eine Folge der Elektronentheorie ist, wenn nur eine Kernart an der Stromverbreitung betheiligt ist. Die zweifellos vorhandenen Abweichungen von diesem Gesetze sieht Herr Drude als Beweis dafür an, dass eben nicht bloss eine Kernart die Stromverbreitung besorgt und er erweitert seine Theorie auf Leitung zunächst mittelst zweier Kernarten, deren Zahl

[1]) Als ich das obige schrieb, lebte der so hoch begabte Forscher noch. Nun ist der edle Mann und grosse Gelehrte dahin. — [2]) Dort ist die Bezeichnung l statt $\varkappa$ gewählt.



ausserdem noch von der Temperatur abhängig sein soll. Nach Gleichung 109) auf S. 382 von Bd. 3, 1 dieses Werkes ist allgemein:

$$30)\quad \varkappa = \frac{1}{4\,\mathfrak{g}\,\vartheta}(e_1^2 N_1 L_1 \overline{\psi}_1 + e_2^2 N_2 L_2 \overline{\psi}_2 + \cdots) = e_1^2 N_1 v_1 + e_2^2 N_2 v_2 + \cdots$$

Ferner der Wärmestrom:

$$31)\quad Q = \mathfrak{g}\,\vartheta\,(e_1 N_1 v_1 + e_2 N_2 v_2 + \cdots)\,X - \frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta\left(v_1 \frac{\partial (N_1 \vartheta)}{\partial x} + v_2 \frac{\partial (N_2 \vartheta)}{\partial x} + \cdots\right),$$

woselbst

$$32)\quad X = \frac{4}{3}\,\mathfrak{g}\,\vartheta\,\frac{e_1 v_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} + \cdots}{e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots}$$

sein sollte. Hiernach wird

$$33)\quad Q = \frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta\left[\left(\vartheta \Sigma e_\lambda N_\lambda v_\lambda \Sigma e_{\lambda'} v_{\lambda'} \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial x}\right) - \Sigma e_\lambda^2 v_\lambda N_\lambda \Sigma v_{\lambda'} \frac{\partial N_{\lambda'}\vartheta}{\partial x}\right]\frac{1}{\varkappa}.$$

Indem wir annehmen, dass die Kernzahlen N_λ nur von der Temperatur abhängen, also

$$\frac{\partial N_\lambda}{\partial x} = \frac{\partial N_\lambda}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\partial N_\lambda \vartheta}{\partial x} = \left(\vartheta \frac{\partial N_\lambda}{\partial \vartheta} + N_\lambda\right)\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

setzen, wird

$$34)\quad Q = \frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta\left[\vartheta \Sigma e_\lambda N_\lambda v_\lambda \Sigma e_{\lambda'} v_{\lambda'} \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial \vartheta} - \Sigma e_\lambda^2 v_\lambda N_\lambda \Sigma v_{\lambda'}\left(\vartheta \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial \vartheta} + N_{\lambda'}\right)\right]\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{1}{\varkappa}.$$

Da nun allgemein

$$Q = -\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

sein muss, so wird

$$35_1)\quad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta \times \frac{-\vartheta \Sigma e_\lambda N_\lambda v_a \Sigma e_{\lambda'} v_{\lambda'} \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial \vartheta} + \Sigma e_\lambda^2 v_\lambda N_\lambda \Sigma v_{\lambda'}\left(\vartheta \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial \vartheta} + N_{a'}\right)}{(\Sigma e_\lambda^2 v_a N_\lambda)^2}$$

oder

$$35_2)\quad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = -\frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta \times \frac{\vartheta \Sigma\Sigma e_\lambda e_{\lambda'} v_\lambda v_{\lambda'} N_\lambda \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial \vartheta} - \Sigma\Sigma e_\lambda^2 v_\lambda v_{\lambda'} N_\lambda\left(\vartheta \frac{\partial N_{\lambda'}}{\partial \vartheta} + N_{a'}\right)}{(\Sigma e_\lambda^2 v_\lambda N_\lambda)^2}$$

und

$$35_3)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = -\frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta\,\frac{\Sigma\Sigma e_\alpha v_\alpha v_{\alpha'} N_\alpha\left[e_{\alpha'}\vartheta\frac{\partial N_{\alpha'}}{\partial\vartheta} - e_\alpha\left(\vartheta\frac{\partial N_{\alpha'}}{\partial\vartheta} + N_{\alpha'}\right)\right]}{(\Sigma e_\alpha^2 v_\alpha N_\alpha)^2}.$$

Es seien also nach Herrn Drude zwei Molekelnarten an der Leitung betheiligt, diese mögen ausserdem gleichstarke und entgegengesetzte Ladungen haben, so geht der Zähler über in

$$-e^2\left[2v_1v_2\left(N_1\frac{\partial N_2}{\partial\vartheta} + N_2\frac{\partial N_1}{\partial\vartheta}\right)\vartheta - (v_1^2N_1^2 + 2v_1v_2N_1N_2 + v_2^2N_2^2)\right],$$

und es wird demnach

$$36_1)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta\left(1 + \frac{2v_1v_2}{(v_1N_1 + v_2N_2)^2}\frac{\partial(N_1N_2)}{\partial\vartheta}\vartheta\right).$$

Der Gleichung 30) entsprechend wird für die Leitungsfähigkeiten der Kerne gesetzt:

$$37)\quad \varkappa_1 = e_1^2N_1v_1,\quad \varkappa_2 = e_2^2N_2v_2,\ \ldots,\quad \varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 + \cdots,$$

also

$$36_2)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta\left(1 + \frac{2\varkappa_1\varkappa_2}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)^2}\vartheta\frac{\partial\log N_1N_2}{\partial\vartheta}\right)$$

oder

$$36_3)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta\left(1 + \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right)^2\right]\vartheta\frac{\partial\log N_1N_2}{\partial\vartheta}\right).$$

Ist eines der $\varkappa$ sehr gross gegen das andere, so geht die Beziehung unter 36_3) über in die frühere unter 28). Setzt man

$$38)\quad W = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right)^2\right]\vartheta\frac{\partial\log N_1N_2}{\partial\vartheta},$$

so dass wird

$$36_4)\quad \frac{\overline{\varkappa}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta(1 + W),$$

es stellt also, nach Herrn Drude, W die wegen Abweichung vom Gesetz der Leitverhältnisse erforderliche Correction dar. Wir hatten nun aus dem Gesetz der Leitverhältnisse abgeleitet $\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}66 \times 10^{-7}$ und aus anderen Ermittelungen erhalten $\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}29 \times 10^{-7}$. Nehmen wir nun an, dass diese letztere Zahl die zutreffende ist, so wäre für alle Metalle im Durchschnitt und bei der Temperatur $\vartheta = 273$

$$28{,}954 = {}^4/_3\,(4{,}29)^2(1 + W)$$

und $W = 0{,}18$. Der theoretische Werth für $\frac{\overline{k}}{\varkappa}$ bei 0° C. in den von Herrn L. Lorenz gewählten Einheiten betrüge 1429, in den von den

Herren **Jäger** und **Diesselhorst** benutzten Einheiten etwa 600×10^{-8}. Nach den letztgenannten Herren würde dem Aluminium diese Zahl fast genau zukommen. Auch nach den Versuchen von Herrn L. **Lorenz** steht die Zahl für dieses Metall der theoretischen am nächsten, ist aber von ihr — und zwar in entgegengesetzter Richtung wie nach den Versuchen der Herren **Jäger** und **Diesselhorst** — nicht unerheblich verschieden, um etwa 10 Proc. Die grösste Abweichung zeigt von den reinen Metallen das Wismuth, die Zahl ist hier um mehr als ein Drittel grösser als die theoretische, von den Legirungen das Constantan, für ersteres berechnet Herr **Drude** $W = 0{,}5$, für letzteres $W = 0{,}84$.

Wie schon Bd. 3, 1, S. 385 hervorgehoben, nimmt Herr **Drude** noch an, dass die Grösse

$$\vartheta \frac{\partial \log N_1 N_2}{\partial \vartheta} = \varphi(\vartheta) \tag{39}$$

eine universelle Function der Temperatur ist. Aber die Bedenken, die dagegen sprechen, sind schon an gleicher Stelle, S. 388, hervorgehoben und übrigens von dem Genannten selbst erkannt. Herr W. **Zahn**[1]) ist noch zu weiteren Widersprüchen zwischen dieser Theorie und der Erfahrung gelangt, wegen deren auf seine unten genannte Abhandlung zu verweisen ist. Doch betrifft das alles nicht eigentlich die Theorie selbst, sondern nur die Nebenannahmen, die zur Ermöglichung der numerischen Auswerthung der Formeln haben gemacht werden müssen.

Ich betrachte auch die **Riecke**'sche Theorie und vergleiche sie mit dieser Theorie des Herrn **Drude**.

Nach Herrn **Riecke**'s Theorie der Elektronenleitung (Bd. 3, 1, S. 406 ff.) wäre [S. 411, Gleichungen 29_1) und 30)], wenn Elektricitätsmengen absolut elektrostatisch, Wärmemengen absolut mechanisch gemessen werden,

$$\frac{k}{\varkappa} = \frac{\frac{9\,w}{J}\left(\frac{m_p}{e_p}\,a_p\,e_p\,N_p + \frac{m_n}{e_n}\,a_n\,e_n\,N_n\right)}{v_p\,e_p\,N_p + v_n\,e_n\,N_n}\,\vartheta. \tag{40}$$

Hierin ist $w = w_p = w_n$ die Geschwindigkeit, mit der sich die die Elektronen e_p, e_n tragenden Massen m_p, m_n bewegen, wenn im Leiter auf je einer Längeneinheit 1° C. Temperaturdifferenz besteht, v_p, v_n bedeuten die entsprechenden Geschwindigkeiten, wenn auf je einer Längeneinheit eine Einheit elektrischer Potentialdifferenz vorhanden ist und endlich sind N_p, N_n die Zahlen bewegter positiv und negativ geladener Massentheilchen. Die Gleichung gilt angenähert, und drückt wiederum das Gesetz der Leitfähigkeiten aus. Da nach Herrn **Riecke**'s Theorie sein soll [l. c. S. 409, Gleichung 29)]

$$\frac{m_p}{e_p}\,a_p\,v_p = \frac{m_n}{e_n}\,a_n\,v_n, \tag{41}$$

---

[1]) Drude's Ann. d. Phys. **14**, 930 ff. (1904).



so haben wir auch

$$42)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{9\,w\,\frac{m_n}{e_n}\,a_n v_n \left(\frac{e_p}{v_p} N_p + \frac{e_n}{v_n} N_n\right)}{e_p v_p N_p + e_n v_n N_n}\,\vartheta.$$

Hierin ist noch zu Folge Gleichung 26) auf S. 409 der angeführten Stelle

$$43)\qquad w = \frac{m_n a_n}{e_n} v_n,$$

also

$$44_1)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = 9\left(\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 v_n^2 \frac{\frac{e_p}{v_p} N_p + \frac{e_n}{v_n} N_n}{e_p v_p N_p + e_n v_n N_n}\,\vartheta$$

oder

$$44_2)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = 9\left(\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 \frac{v_n}{v_p} \frac{e_p v_n N_p + e_n v_p N_n}{e_p v_p N_p + e_n v_n N_n}\,\vartheta.$$

Nach Herrn Drude soll das Gesetz der Leitfähigkeiten rein zur Erscheinung kommen, wenn nur eine Kernart beweglich ist. Setzen wir hiernach $N_p = 0$, so wird

$$45)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(3\,\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 \vartheta.$$

Die Vergleichung mit der Drude'schen Formel 28) ergiebt:

$$46)\qquad \left(3\,\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e_n}\right)^2$$

oder

$$47)\qquad \frac{m_n a_n}{\mathfrak{g}} = \frac{2}{3\sqrt{3}}.$$

Nun ist im Besonderen nach Herrn Riecke's Theorie für diesen Fall [l. c. S. 411, Gleichung 30) und S. 412, Gleichung 31)]:

$$48)\qquad \varkappa = v_n e_n N_n.\quad \overline{k} = 9\left(\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 v_n e_n N_n \vartheta$$

und nach der gleichen Theorie hat man ausserdem [l. c. S. 409, Gleichung 25) und S. 377, Gleichung 91)].

$$49)\qquad v_n = \frac{1}{3}\,\frac{e_n}{m_n}\,\frac{\mathfrak{L}_n}{u_n},\quad m_n a_n = m_n \frac{u_n^2}{2}\,\frac{1}{\vartheta},$$

somit

$$50)\qquad \varkappa = \frac{1}{3}\,\frac{1}{m_n}\,e_n^2 \mathfrak{L}_n N_n \frac{1}{u_n},\quad \overline{k} = \frac{3}{2}\,m_n a_n u_n \mathfrak{L}_n N_n.$$

Dagegen ist nach Herrn Drude

$$51)\qquad \varkappa = \frac{1}{4\,\mathfrak{g}\,\vartheta}\,(e_n^2 \mathfrak{L}_n N_n \overline{\psi}) = \frac{1}{2}\,\frac{1}{m_n}\left(e_n^2 \mathfrak{L}_n N_n \frac{1}{\overline{\psi}}\right),$$

$$\overline{k} = \tfrac{1}{3}\,\mathfrak{g}\,\overline{\psi}_n \mathfrak{L}_n N_n.$$

Diese beiden Systeme können mit einander nur vereinigt werden, wenn

$$\frac{1}{2\overline{\psi}_n} = \frac{1}{3\,u_n}, \quad \frac{1}{3}\mathfrak{g}\,\overline{\psi}_n = \frac{3}{2}\,m_n\,a_n\,u_n \tag{52}$$

ist, woraus sich ergeben würde:

$$\frac{\overline{\psi}_n}{u_n} = \frac{3}{2}, \quad \frac{m_n\,a_n}{\mathfrak{g}} = \frac{1}{3}. \tag{53}$$

Nun ist aber in Herrn Drude's Theorie gesetzt $\vartheta = \frac{1}{2\mathfrak{g}}\,m_n\,\overline{\psi}_n^2$ und in Herrn Riecke's $\vartheta = \frac{1}{2\,a_n}u_n^2$, also wird auch

$$\frac{\overline{\psi}_n^2}{u_n^2} = \frac{\mathfrak{g}}{a_n\,m_n}, \tag{54}$$

und diese Gleichung ist mit den beiden obigen Gleichungen numerisch unvereinbar, man hätte mit der zweiten von ihnen $\frac{\overline{\psi}_n}{u_n} = \sqrt{3}$, während die erste $\frac{3}{2}$ angiebt. Immerhin ist die Differenz nicht sehr erheblich und es handelt sich ja in beiden Theorien um Näherungsformeln. Um völlige Uebereinstimmung herbeizuführen, hätten wir in Herrn Drude's Theorie den Factor $\frac{1}{3}\mathfrak{g}$ in der Gleichung für $\overline{k}$ zu ersetzen durch $\frac{4}{9}\mathfrak{g}$, was ja nur um $\frac{1}{9}\mathfrak{g}$ von dem näherungsweise angenommenen Werth abweicht. Dementsprechend wäre in der Drude'schen Formel 28) für $\frac{\overline{k}}{\varkappa}$ statt des Zahlenfactors $\frac{4}{3}$ zu schreiben $\left(\frac{4}{3}\right)^2$, und im Sinne der Riecke'schen Theorie wäre

$$\frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(\frac{4}{3}\,\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2, \tag{55}$$

woraus folgen würde

$$\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}036 \times 10^{-7}. \tag{29_3}$$

Die theoretische Zahl war $4{,}29 \times 10^{-7}$, diese liegt also fast in der Mitte zwischen der aus der Drude'schen und der aus der Riecke'schen Theorie ermittelten, so dass man in der Drude'schen Gleichung für $\overline{k}$ an Stelle von $\frac{1}{3}\,\mathfrak{g}$ vielleicht zu setzen hätte $0{,}4\,\mathfrak{g}$ [1]).

[1]) Diese Auseinandersetzungen sollen auch das Bd. 3, 1, S. 412 Gesagte vervollständigen und berichtigen, demnach wäre $\mathfrak{a} = m_n\,a_n = 17{,}67 \times 10^{-17}$ und $m_n = 1{,}5 \times 10^{-17}$ etwa. Die dort gezogenen Schlussfolgerungen bleiben davon unberührt.



Von Bedeutung ist auch, dass die Moleculargeschwindigkeiten nach beiden Theorien verschieden angenommen werden müssen, nach der Drude'schen um die Hälfte grösser als nach der Riecke'schen.

Wenn wir in der Riecke'schen Theorie zwei bewegliche Kernarten annehmen, bleibt die Formel 44_2) bestehen. Setzen wir dann im Sinne der Drude'schen Theorie für diesen Fall $e_n = -e_p = -e$, so wird

$$56_1)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(3\,\frac{m_n a_n}{e}\right)^2 \frac{v_n}{v_p}\,\frac{v_n N_p - v_p N_n}{v_p N_p - v_n N_n}\,\vartheta$$

oder

$$56_2)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(3\,\frac{m_n a_n}{e}\cdot\frac{v_n}{v_p}\right)^2 \frac{N_p - \dfrac{v_p}{v_n} N_n}{N_p - \dfrac{v_n}{v_p} N_n}\,\vartheta.$$

Hierin ist für diesen Fall [Bd. 3, 1, S. 409, Gleichung 27)]

$$57)\qquad \frac{v_n}{v_p} = -\frac{m_p a_p}{m_n a_n},$$

also

$$57_3)\qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(3\,\frac{m_p a_p}{e}\right)^2 \frac{N_p + \dfrac{m_n a_n}{m_p a_p} N_n}{N_p + \dfrac{m_p a_p}{m_n a_n} N_n}\,\vartheta.$$

Für $m_p a_p = m_n a_n$, d. h., wenn die moleculare Bewegungsenergie der positiv geladenen Molekeln so gross ist wie die der negativ geladenen, kommt nichts Neues.

Nach Herrn Riecke's Theorie würde das Gesetz der Leitfähigkeiten auch bestehen, wenn zwei Kernarten sich bewegten, aber mit ausgeglichenen Energien. Letzteres sollte man eigentlich für stationären Zustand erwarten.

Die allgemeinere Gleichung 57_3) ist mit der für den gleichen Fall aus der Drude'schen Theorie folgenden, unter 36_1) mitgetheilten, wohl zu vereinigen. Es müsste zunächst sein

$$58)\qquad \frac{\left(\dfrac{m_n a_n}{m_p a_p}\right)^2 - 1}{1 + \dfrac{m_n a_n}{m_p a_p}\,\dfrac{N_p}{N_n}} = \frac{2\,v'_p v'_n}{(v'_p N_p + v'_n N_n)^2}\,\frac{\partial (N_p N_n)}{\partial \vartheta}\,\vartheta,$$

woselbst die v_n, v_p nicht mit den gleichbezeichneten Grössen in der Riecke'schen Theorie verwechselt werden dürfen und darum hier accentuirt sind ($v'_n = v_1$, $v'_p = v_2$ der früheren Formeln der Drude'schen Theorie).

Die Drude'sche, rechter Hand stehende, Grösse können wir auf die Form bringen:

$$\frac{2 v'_p v'_n \vartheta}{(v'_p N_p + v'_n N_n)^2} \frac{\partial N_p N_n}{\partial \vartheta} = 2 \frac{v'_n}{v'_p} \frac{N_n}{N_p} \frac{1}{\left(1 + \frac{v'_n}{v'_p} \frac{N_n}{N_p}\right)^2} \frac{\partial \log N_p N_n}{\partial \vartheta} \vartheta,$$

Setzen wir

$$\text{59)} \qquad \frac{m_n a_n}{m_p a_p} = \alpha, \quad \frac{v'_n}{v'_p} = f, \quad \frac{N_n}{N_p} = \nu,$$

so wird hiernach

$$\text{60)} \qquad \frac{\alpha^2 - 1}{\nu + \alpha} = 2 f \frac{1}{(1 + f\nu)^2} \frac{\partial \log N_p N_n}{\partial \vartheta} \vartheta,$$

α, f und ν sind Verhältnisszahlen. Sind diese als solche von der Temperatur unabhängig, so dass die Wärme auf beide Kernarten in ganz gleicher Weise einwirkt und setzen wir

$$\text{61)} \qquad \frac{(\alpha^2 - 1)(1 + f\nu)^2}{2 f (\alpha + \nu)} = \lambda,$$

so wird

$$\text{62)} \qquad N_1 N_2 = \mu \vartheta^{\lambda}$$

und die in Gleichung 39) definirte, nach Herrn Drude universelle, Function φ müsste

$$\text{63)} \qquad \varphi = \lambda,$$

also eine universelle Constante sein. Das mag zutreffen, es lässt sich nichts darüber aussagen, wenn auch zu Gunsten dieser Annahme spricht, dass λ lediglich aus Verhältnisszahlen zusammengesetzt ist. Findet das aber wirklich statt und soll auch die Gleichung 60) erfüllt sein, so bedeutet das, dass zwar das Wiedemann-Franz'sche Gesetz der Leitverhältnisse nur im Durchschnitt Geltung haben kann, das L. Lorenz'sche aber streng gültig ist. Da nun letzteres nicht zutrifft, kann auch λ nicht von ϑ unabhängig sein, also auch nicht φ.

Genug, die beiden bisher allein genau durchgearbeiteten Elektronentheorien der Wärme- und Elektricitätsleitung, die des Herrn Riecke und des Herrn Drude, können mit einander wohl vereinigt werden, widersprechen sich wenigstens nicht, und das ist wohl ein nicht ungünstiges Ergebniss.

Ohne Bezugnahme auf die damals noch nicht bekannte Elektronenlehre hat Herr L. Lorenz [1]) eine eigenartige Ansicht über die metallische Leitfähigkeit geäussert und zu begründen versucht. Er bemerkt, dass alle Substanz in sich ungleichartig ist. Der Strom muss also ständig Trennungsflächen zwischen ungleichartigen Teilen passiren. An solchen Trennungsflächen finden nach dem Peltier'schen Phänomen Energieverluste der Elektricität statt, welche nach aussen wie Widerstand gegen die Elektricitäsbewegung zum Vorschein kommen. Ent-

[1]) l. c.

lang den Trennungsflächen soll es also gar keinen elektrischen Widerstand geben, ebenso wenig zwischen den Trennungsflächen, sondern nur an den Trennungsflächen, dort allein treten — abgesehen vom etwaigen Thomsoneffect — die Energieverluste und damit scheinbar Widerstände ein. Wegen der angenommenen widerstandlosen Bahnen kann mit Recht auf die Ampère'schen Molecularströme verwiesen werden.

„Man denke sich," sagt Herr L. Lorenz, „den folgenden Versuch angestellt. Ein Metalldraht wird in sehr viele kleine Stücke von der Länge l, ein anderer gleich dicker Draht von einem anderen Metall in Stücke von der Länge l' zerschnitten. Die Drahtstücke werden abwechselnd an einander gelöthet und der so gebildete Draht wird in einen Stromkreis eingeschaltet. Durch den Strom entsteht ausser einer Wärmeentwickelung im ganzen Drahte auch eine besondere Wärmeentwickelung in der einen Hälfte der Löthstellen und eine Wärmeabsorption in der anderen Hälfte derselben. Es seien die endlichen stationären Temperaturen T_0 und T_0', wo $T_0 > T_0'$ ist."

In den Löthstellen nun finden sich die thermoelektrischen Kräfte A_0 und A_0' und es ist [Bd. 3, 1, S. 352, Gleichung 16)]

$$64)\qquad A_0 = -E T_0, \quad A_0' = +E T_0',$$

woselbst E eine Constante bedeutet. Der gesammte Potentialverlust beim Durchgang durch zwei auf einander folgende Contactstellen ist hiernach $E(T_0 - T_0')$. Widerstand zwischen diesen Stellen wird nicht angenommen, also auch kein Potentialverlust in Folge eines solchen Widerstandes. Die von einem Strom i an diesen Stellen abgegebenen Wärmemengen sind iET_0 und $-iET_0'$ [Bd. 3, 1, S. 361, Gleichung 35_1)]. Bedeuten ferner $\overline{k}, \overline{k}'$ die Leitfähigkeiten für Wärme, und ist q der Querschnitt der Metalle, x die Richtung des Drahtes, so müssen wir bei stationärem Zustand auch haben

$$65)\qquad \begin{cases} iET_0 = -\overline{k} q \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} + \overline{k}' q \left(\frac{\partial T'}{\partial x}\right)_{x=l'}, \\ -iET_0' = -\overline{k}' q \left(\frac{\partial T'}{\partial x}\right)_{x=0} + \overline{k} q \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=l}. \end{cases}$$

Indem l und l' als klein angenommen werden, darf man setzen

$$66)\qquad T = T_0 + ax + bx^2, \quad T' = T_0' + a'x + bx^2,$$

somit für an einander stossende Stücke

$$67_1)\qquad T_0' = T_0 + al + bl^2, \quad T_0 = T_0' + a'l' + b'l'^2,$$

d. h.

$$67_2)\qquad a + bl = -\frac{T_0 - T_0'}{l}, \quad a' + b'l' = +\frac{T_0 - T_0'}{l'}.$$

Damit wird durch Subtraction der beiden Gleichungen unter 65) von einander

$$68)\qquad iE(T_0 + T_0') = 2q(T_0 - T_0')\left(\frac{\bar{k}}{l} + \frac{\bar{k}'}{l'}\right),$$

und indem T_0 und T_0' zu einem Mittelwerth $\bar{T}$ vereinigt werden, bekommt man für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Contactstellen

$$69)\qquad E(T_0 - T_0') = iE^2\bar{T}\,\frac{1}{\frac{\bar{k}}{l} + \frac{\bar{k}'}{l'}}\,\frac{1}{q}.$$

Setzt man dann

$$70)\qquad \varkappa = \frac{\frac{\bar{k}}{l} + \frac{\bar{k}'}{l'}}{E^2\bar{T}}\,(l + l'),$$

so wird

$$71)\qquad i = E(T_0 - T_0')\,\varkappa\,\frac{q}{l + l'}.$$

Das ist aber das Ohm'sche Gesetz mit $\varkappa$ als „Leitfähigkeit" für Elektrizität.

Unwillkürlich fragt man bei dieser Theorie, wie denn nun die Joulewärme zu erklären ist. Aus den Peltierwärmen kann sie sich doch nicht zusammensetzen, diese sind ja umkehrbar, während die Joulewärme sich nicht umkehren lässt. Herr L. Lorenz hat sich darüber nicht ausgesprochen.

Herr Ostwald[1]), der ohne die Lorenz'sche Theorie zu kennen, eine ganz gleiche aufgestellt und entwickelt hat, glaubte die Joulewärme aus seinen Berechnungen unmittelbar zu erhalten, indem er die Temperaturdifferenz $T_0 - T_0'$ der Stromstärke proportional setzte. Aber dieses scheint mir nicht zulässig, nachdem diese Proportionalsetzung schon für die Wärmeentwickelung erfolgt ist. Ich möchte darum diese Lorenz-Ostwald'sche Theorie eher für eine solche des Peltiereffektes ansehen und dann führt sie zum Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Gesetz, denn, indem in der Gleichung 70) für $\varkappa$ an Stelle der $\bar{k}$, $\bar{k}'$, l, l' Mittelwerthe eingeführt werden, bekommt man eben dieses Gesetz, da T das nämliche bedeutet wie bisher ϑ, und es wäre

$$72)\qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \left(\frac{E}{2}\right)^2\vartheta,$$

λ in der Gleichung 12_1) würde dann

$$73)\qquad \lambda = \frac{E^2}{4},$$

so dass E für alle Metalle den gleichen Werth hätte. In elektromagnetischen Einheiten und Arbeitseinheiten ausgedrückt betrüge $E = \sqrt{\frac{4J\lambda}{\vartheta}}$,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 515 (1893).

also bei 0° C. im Durchschnitt 32090 und der „moleculare Potentialunterschied", wie Herr L. Lorenz die Potentialdifferenzen innerhalb eines Körpers in Folge der angenommenen Structurverschiedenheiten nennt, bei 0° C. fände sich zu $273\,E = 8{,}76 \times 10^6$ oder 0,000321 Volt.

Der genannte Forscher schlägt vor, hieraus ein absolutes Temperaturmaass abzuleiten. Setzt man 1° C. äquivalent $1\,E$, also 32090, so entspricht jener moleculare Potentialunterschied der Zahl solcher absoluter Temperaturgrade, die der Körper aufweist. An anderer Stelle[1]) hatte er bewiesen, dass die grösste Temperaturerhöhung, die ein Strom bei einer Spannung von $P - P_0$ der Elektroden hervorzubringen vermag, in jenen absoluten Temperaturgraden dieser Spannung selbst gleich ist. Für 1 Volt $= 10^8$ elektromagnetische Einheiten Spannung wäre also im Durchschnitt für alle Metalle die Maximaltemperatur in Celsiusgraden $\frac{10^8}{32090} - 273 = 2843$° C. Aus Herrn Kohlrausch's Theorie hatten wir damit übereinstimmend 2861° C. errechnet.

Die Behandlung der Abhängigkeit der metallischen Leitung von magnetischen Einflüssen, Belichtung, Deformation u. s. f. gehört nicht hierher.

98. Elektrolytische (Ionen-)Leitung fester und flüssiger Elektrolyte.

Die elektrolytische Leitung sollte zweckmässiger Ionenleitung genannt werden. Denn erstens geschieht sie unter allen Umständen vermittelst der Ionen der leitenden Substanz, und zweitens bedarf es dabei einer voraufgehenden Elektrolysirung der Substanz, einer Zersetzung durch den elektrischen Strom zunächst zur Schaffung von Ionen, nicht. Das letztere besagt, dass elektrolytisch leitende Stoffe von vornherein Ionen enthalten, welche die Leitung bewirken; und es rechtfertigt sich aus der Erfahrung dadurch, dass solche Stoffe schon den schwächsten Strömen den Durchgang gestatten. Das wäre nicht möglich, wenn der Leitung eine Zersetzung in die erforderlichen Ionen erst vorauszugehen hätte. Denn da diese Zersetzung eine Arbeitsleistung bedingt, müsste der betreffende Strom mindestens die dazu erforderliche Energie, die ziemlich hoch sein würde, mitbringen; es könnte also die Leitung erst bei gewisser Stromstärke oder Spannung eintreten. Diese Ueberlegung rührt von Clausius[2]) her. Selbstverständlich kann mit der Stromleitung auch eine Zersetzung, Elektrolyse, verbunden sein, wenn der Strom stark genug ist. Es kann auch Stoffe geben, die wirklich erst elektrolysirt werden müssen, ehe der Strom Durchgang findet.

---

[1]) Pogg. Ann. 147, 429 (1872). — [2]) Mechanische Wärmetheorie 2 [2], 164 (1879).



Das kommt aber später zur Sprache und hat mit dem, was man eigentliche elektrolytische Leitung nennt, nichts zu thun. Bei dieser sehen wir also von elektrolytischer Zersetzung ab, indem es sich lediglich um den Stromdurchgang handelt. Entweder soll also der durchgehende Strom so schwach sein, dass er Zersetzung nicht bewirkt, oder er soll ständig und rasch in seiner Richtung wechseln, ein Wechselstrom hoher Frequenz sein, dass jede Zersetzung durch Gegenzersetzung aufgehoben wird. Wir sehen ferner von jeder Zersetzung auch der Elektroden ab, diese sollen sich substanziell völlig indifferent verhalten.

Also Leitung durch fertige Ionen des betreffenden Elektrolyts, und diese allein kommt zunächst zur Sprache.

Die Theorie der Ionenleitung ist durch Clausius in die Wissenschaft eingeführt worden. In seinen Grundanschauungen ist auch nichts geändert, sie sind noch gegenwärtig, wie dieser grosse Physiker sie zur Darstellung gebracht hat, maassgebend. Herr Arrhenius hat sie in exacte Form gebracht und auf Gebieten anzuwenden gelehrt, an die der Erfinder der Theorie nicht gedacht hat. Praktisch und theoretisch sehr bedeutendes verdanken wir vor Allem den Herren Hittorf, F. Kohlrausch, Ostwald, Nernst, Jahn, und es ist auf diesem Gebiete so emsig und mit solcher Hingebung gearbeitet worden, dass das vorliegende Material an mathematischen Formeln und Ergebnissen der Beobachtung fast erdrückend wirkt und derjenige, der eine geordnete und kritische Uebersicht des Gemeinten und Erkundeten geben soll, unendlicher Mühe und fast Plage verfällt. In einem Lehrbuche wie dem vorliegenden, darf aber eine solche Uebersicht nicht fehlen. Und da ferner die Ionenlehre immer weiter um sich greift und eine Schaar von Jüngern gewonnen hat, die sie fast orthodox unduldsam vortragen und als das Ein und Alles jedes Wissensgebietes der Chemie und Physik betrachten und ausgeben, bedarf es für ihre Grundlagen einer ganz besonders eingehenden Prüfung. Eine solche ist nach einigen Richtungen schon von mehreren Seiten gegeben worden, und sie hat nicht gerade zu günstigen Ansichten über die innere Sicherheit jener Lehre geführt. Auch ich werde sie hier auszuführen haben und hoffe dabei einiges neue Material beibringen zu können.

a) Ionen und Ionenladungen.

Man nimmt an, dass jede elektrolytisch leitende Substanz zwei Ionengruppen enthält, eine deren Teilchen positiv elektrische Ladung besitzen, die positiven Ionen oder Kationen, und eine zweite, deren Teilchen negativ elektrische Ladung aufweisen, die negativen Ionen oder Anionen. Da der Fall, dass in einer Substanz chemisch gleiche Molekeln Kationen und Anionen zugleich sein können, bisher nicht festgestellt ist (vergl. jedoch S. 500), müssen alle elektrolytisch leitenden

Substanzen mindestens binäre chemische Verbindungen sein und jede ihrer Molekeln muss in zwei chemisch verschiedene Gruppen von selbst oder durch irgend eine äussere Einwirkung zu zerfallen vermögen. Letztere kann in einer Erwärmung oder Belichtung oder Lösung bestehen. Nothwendig aber ist, dass diese Einwirkung so geschieht, dass die Gruppen, die Ionen, in welche die Molekeln zerfallen, elektrisch geladen sind, und zwar entgegengesetzt gleich. Dieses ist ein sehr dunkler Punkt der ganzen Ionentheorie der elektrolytischen Leitung.

Wir kennen nämlich Fälle, in denen Substanzen bei gewissen Einwirkungen in geladene Ionen zerfallen, bei anderen dagegen in ungeladene. Wo nun die Dissociationsproducte, eben die Ionen, bei der einen Einwirkung andere sind als bei der anderen Einwirkung, hat es mit der Erklärung keine Schwierigkeit. So zerfällt die Verbindung NH_4Cl durch Erhitzung in die Producte NH_3 und HCl und diese sind unelektrisch, dagegen durch Lösung in Wasser in die Producte NH_4 und Cl, von denen ersteres positiv, letzteres in gleicher Stärke negativ geladen ist. Hier sind also die Producte verschieden von einander, NH_3 braucht sich nicht so zu verhalten wie NH_4, und HCl nicht so wie Cl. Ja, der Leser sieht schon, dass, wenn wir annehmen, es sei in der Molekel H positiv, N negativ und so stark wie $3H$ und zuletzt auch Cl negativ und so stark wie H geladen, bei der ersten Art der Dissociation in der That NH_3 und HCl nach aussen unelektrisch, bei der zweiten Art aber $NH_3 + H$ und Cl nach aussen elektrisch positiv und negativ erscheinen müssen. In diesem Falle und in den ihm ähnlichen Fällen bestehen also keine Zweifel. Die Ladungen können den betreffenden Ionen von vornherein zukommen, wie ihre Masse, Schwere, Grösse u. s. f.

Nehmen wir aber ein Elektrolyt wie HCl, so kann dieses, wie auch auf dasselbe eingewirkt werden mag, ob durch Belichtung, Erhitzung, Lösung, eben nur in H und Cl zerfallen. Gleichwohl sind diese Ionen bei Zerfall der Säure durch ihre Lösung in Wasser elektrisch geladen, oder sie sollen es wenigstens sein, und zwar ist H positiv, Cl gleich stark negativ, während sie bei Zerfall der Säure durch Erhitzung ganz sicher nicht geladen sind. Hier, und so in einer unendlichen Zahl anderer Fälle, ist es kaum möglich anzunehmen, dass die Ionen ihre Ladungen schon von vornherein gehabt haben. Denn warum zeigen sie sie denn nicht, wenn die gleiche Dissociation durch Erwärmung bewirkt ist? Die Annahme aber, dass sich bei dieser letzteren Dissociation vor der Trennung der Ionen von einander ihre Ladungen ausgleichen und so neutralisiren, ist unzulässig, denn es würde sich dabei, wie wir noch sehen werden, um ungeheure Energieverluste handeln, für welche nirgend eine Compensation, etwa in entstehender Wärme, zu erkennen ist. Da man Mittel besitzt, bei thermischer Dissociation die Producte von einander zu trennen und sie gesondert zu erhalten, würden wir in dieser Dissociation die gewaltigste Elektricitätsquelle besitzen, gegen welche alle uns so in

Staunen versetzenden modernen technischen Elektricitätsquellen fast in ein Nichts vergehen müssten, wenn eben diese Producte die nach der Theorie der elektrolytischen Leitung ihnen zukommenden Ladungen besässen, was aber nicht der Fall ist.

Gehen wir jedoch weiter, indem wir von den Ionen als von wirklich geladenen Molekeln sprechen.

Die Ionen können entweder chemisch einfache Molekeln sein, oder chemisch zusammengesetzte. Alle Elemente scheinen als Ionen auftreten zu vermögen. So sind Wasserstoff und wohl sämmtliche Metalle als solche Kationen, Halogene, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. f. wesentlich Anionen. Die zusammengesetzten Ionen können beliebige Verbindungen der einfachen sein und als Kationen oder Anionen erscheinen. Als Regel darf wohl gelten, dass zusammengesetzte Kationen mindestens e i n einfaches Kation, zusammengesetzte Anionen mindestens e i n einfaches Anion enthalten müssen. So sind NH_4 und $Pt(NH_3)_6$ Kationen, HO, NO_3, SO_4, CCl_3COO und eine Menge anderer Molekeln Anionen. Erstere enthalten die einfachen Kationen Wasserstoff und Metall, letztere die einfachen Anionen Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor u. s. f. Nur aus Kationen zusammengesetzte Molekeln sollten auch nur Kationen, nur aus Anionen gebildete entsprechend nur Anionen sein. Das scheint selbstverständlich, aber auf dem Gebiete der Ionenlehre tritt sehr vieles unerwartete auf, wie wir noch sehen werden. Und auch hier wird noch manches zu bemerken sein.

Nun lehrt die Erfahrung, dass äusserlich kein Elektrolyt irgend welche elektrischen Eigenschaften aufweist. Wir müssen also, was schon hervorgehoben ist, annehmen, dass, wenn die Ionen Ladungen besitzen, diese jedenfalls gleich stark sind. Im Elektrolyt HCl haben also die Ionen H und Cl gleich starke entgegengesetzte Ladungen, ebenso im Elektrolyt H_2O die Ionen H und HO, in dem $FeCl_3$ die Fe und Cl_3, in dem $Pt(NH_3)_6Cl_4$ die $Pt(NH_3)_6$ und Cl_4 u. s. f. Gehen wir nun von der doch nächstliegenden Ansicht aus, dass einem H-Ion und einem Cl-Ion immer die gleiche Ladung zukommt, in welcher Verbindung diese Ionen sich auch befinden mögen, so werden erstens die Ladungen dieser Ionen in der Verbindung HCl, die ja unelektrisch erscheint, sich neutralisiren, also diese Ladungen gleich sein müssen. H und Cl sind sich alsdann elektrisch äquivalent. Ferner sind sich äquivalent H und HO und da H positiv, HO aber negativ geladen ist, muss O doppelt so stark geladen sein wie H. Ebenso ist Fe äquivalent Cl_3, also dreimal so stark geladen wie Cl. Zuletzt soll $Pt(NH_3)_6$ äquivalent sein Cl_4, also muss es viermal so stark geladen sein wie Cl. So könnte man die Reihe fortsetzen. Man spricht deshalb von einer elektrischen Werthigkeit oder Elektrovalenz der Ionen. Und indem man dem Wasserstoff, H, Einwerthigkeit zuschreibt, finden sich die Metalle einwerthig bis sechswerthig, die Halogene einwerthig, Sauerstoff und Schwefel vielfach zweiwerthig, Hydroxyl und

Cyan einwerthig, ebenso Ammonium, SO_3, SO_4 zweiwerthig, $Pt(NH_3)_6$ vierwerthig, $NC_{10}O_{10}$ fünfwerthig, $C_{12}O_{12}$ sechswerthig u. s. f.

Manche Ionen haben verschiedene Werthigkeit, je nach der Verbindung, aus der sie abgespalten sind. So ist Quecksilber Hg aus den Verbindungen von Hg_2 mit den Cl_2, J_2, Br_2, SO_4 und anderen einwerthig, dagegen aus denen von Hg mit Cl_2, J_2, Br_2 zweiwerthig. Ferner Eisen aus Ferroverbindungen zweiwerthig, aus Ferriverbindungen dreiwerthig. Zinn und Platin treten zwei- und vierwerthig auf, Stickstoff erscheint wohl drei-, fünf- und eindrittelwerthig. Die Halogene sind ein- und eindrittelwerthig u. a. Es entsprechen also die elektrischen Werthigkeiten wie im Allgemeinen auch hinsichtlich ihrer Inconstanz den chemischen Werthigkeiten.

Nach dem Vorgange des Herrn Ostwald werden positive Ionen durch rechts oben hingesetzte Punkte, negative durch Striche gekennzeichnet. Die Zahl der Punkte oder Striche soll die elektrische Werthigkeit feststellen. Also $H^{\cdot}$, Cl', O'', N''', $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ u. s. f. soll positiv einwerthigen Wasserstoff, negativ einwerthiges Chlor, negativ zweiwerthigen Sauerstoff, negativ dreiwerthigen Stickstoff, positiv vierwerthiges Platin u. s. f. symbolisiren. Andere Kennzeichnungen bestehen in $+$, $-$, die über den Buchstaben gesetzt werden, so

$$\overset{+}{H},\ \overline{Cl},\ \text{oder}\ \overset{=}{O},\ \overset{---}{N}\ \text{oder}\ \overset{\equiv}{N},\ \overset{++++}{Pt}\ \text{oder}\ \overset{++}{\underset{}{\overset{++}{Pt}}}\ \text{u. s. f.}$$

Sie sind im Allgemeinen nicht so bequem wie die Ostwald'schen, wenn auch dem Physiker verständlicher. Dieses nebenbei.

Man könnte glauben, dass man aus den Valenzen der einfachen Ionen die Valenzen der aus ihnen zusammengesetzten Ionen zu berechnen vermöchte, da sich ja elektrische Ladungen addiren. In manchen Fällen trifft das auch zu; Pt ist positiv zweiwerthig oder vierwerthig, NH_3 ist neutral, dementsprechend findet sich ein zweiwerthiges Ion $Pt(NH_3)_4$ und ein vierwerthiges $Pt(NH_3)_6$. Ferner ist Cl negativ einwerthig und man findet $Pt(NH_3)_5Cl$ positiv dreiwerthig, $Pt(NH_3)_4Cl_2$ positiv zweiwerthig und so fort bis $PtCl_6$ negativ zweiwerthig. N ist in einigen Fällen negativ dreiwerthig, NH_4 dementsprechend positiv einwerthig, wie HO negativ einwerthig auftritt, weil O negativ zweiwerthig und H positiv einwerthig sich ergab. Aber in sehr vielen anderen Fällen ist die Ladung eines zusammengesetzten Ions nicht gleich der algebraischen Summe der Ladungen seiner Bestandtheile. Wollten wir aus den Valenzen -3 und -2 für N und O die Ladung des Ions NO_3 berechnen, so ergebe sich die Valenz zu -9 statt, wie sie thatsächlich ist, zu -1. Hat also im Ion NO_3 das O seine richtige Valenz -2, so müsste N die Valenz $+5$ besitzen, während aus NH_3, dessen Ionen NH_2' und $H^{\cdot}$ sein sollen, und NH_4 diese sich zu -3 ergab und aus der (elektrolytisch leitenden) Verbindung HN_3 nur $-1/_3$ folgen würde. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes seien noch einige weitere Beispiele angeführt. ClO_3 und ClO_4 als Ionen sollten

die Valenz $-1-6=-7$ und $-1-8=-9$ besitzen. Aus der Zerlegung der Chlorsäure $HClO_3$ in H und ClO_3 und der Unterchlorsäure $HClO_4$ in H und ClO_4 ergiebt sich aber erfahrungsmässig in beiden Fällen -1, so dass, wenn man dem Cl die Valenz -1 bewahren wollte, O mit der Valenz 0 erscheinen müsste, wie auch im positiven einwerthigen Ion $(NH_4)O$. Ferner aus der Dissociation der Verbindungen H_2CO_3 in H_2 und CO_3 folgt, dass dem Ion CO_3 die Valenz -2 zukommt. Nehmen wir für O die Valenz -2 an, so wäre die Valenz von C gleich $+4$. Eine andere Verbindung $H_2C_2O_4$ zerfällt in H_2 und C_2O_4 mit den Valenzen $+2$ und -2, hieraus würde für C als Valenz sich ergeben $+3$. Mit dem einwerthigen negativen Ion $C_2H_3O_2$ findet man die Valenz 0 für C. Aus noch anderen Verbindungen bekommt man negative Valenzen, wie aus der $NaC_3H_3O_2$ die Valenz -1. Endlich noch das Beispiel des Schwefels. Aus der dem Wasser H_2O entsprechenden Verbindung H_2S folgt die Valenz des Schwefels wie für O mit -2, ebenso aus vielen Schwefelmetallen. Aus den Ionen SO_3 und S_2O_7, die beide negativ zweiwerthig sind, würde die Valenz sich zu $+4$ ergeben[1]), aus dem gleichfalls negativ zweiwerthigen Ion SO_4 zu $+6$.

Diese in's Unbegrenzte zu vermehrenden Beispiele thun dar, dass die Ladungen der Ionen im Allgemeinen keine additiven Eigenschaften dieser Ionen sind, aus ihnen sich nichts von vornherein auf die Ladung der Molekeln schliessen lässt, die sie zusammensetzen. Es ist möglich, dass gewisse Ionen immer nur mit den gleichen Ladungen Verbindungen eingehen. Aber gross kann ihre Zahl nicht sein, wenn selbst Metalle und so gut definirte Ionen wie N, S, O, die Halogene und HO in mehreren Werthigkeiten auftreten und auch den Sinn der Ladungen nicht festhalten, bald Anionen, bald Kationen sind. Ausserdem dreht man sich bei den Ladungsberechnungen vielfach nur im Kreise, und die Thatsache, dass Complexe Ionen ganz andere Ladungen aufweisen, als nach den sonst anzunehmenden Ladungen ihrer Bestandtheile zu erwarten ist, wird dadurch nur um so drückender.

Nun aber kommt noch hinzu, dass nach neueren Erfahrungen es sogar scheint, als ob nicht bloss zusammengesetzte Körper in Ionen zerfallen können, sondern auch einfache, denn es hat sich gezeigt, dass auch manche Elemente in Lösung als Elektrolyte auftreten. Herr Walden[2]) glaubt dieses insbesondere von Jod (gelöst in Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2) und Brom (gelöst in Arsentrichlorid, $AsCl_3$) nachgewiesen zu haben. Und da eine elektrolytische Leitung mit einem Ion undenkbar ist, nimmt er an, dass die Molekeln dieser Elemente in differente Ionen zu

---

[1]) Die Herren Walden und Centnerszwer scheinen in der That eine solche Valenz des S im SO_2 anzunehmen, indem sie sich darauf berufen, dass ja auch das gewöhnliche Element Te positiv vierwerthig ist. Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 156 (1902). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 385 (1903).

zerfallen vermögen, so dass wir positive Jod- und Bromionen hätten und negative. Die gewöhnlichen Jod- und Bromionen etwa aus HJ und HBr wären dann schon zusammengesetzte Ionen, und da sie in diesen Verbindungen negativ auftreten, müsste man annehmen, dass die Theilionen mit verschiedenen Werthigkeiten versehen sind, etwa $J' = J_1^{\cdot} J_2''$. Die Beobachtungen führen zur Annahme, dass diese Theilionen als ein- und dreiwerthige Kationen aufzutreten vermögen, also könnte auch sein $J' = n J_1^{\cdot} + (n+1) J_2'$ oder $n J_1^{\cdot\cdot\cdot} + (3n+1) J_2'$, und so liessen sich noch eine Menge anderer Combinationen bilden. Bereits früher waren die Herren Noyes und Lyon[1]) zu der Hypothese gelangt, dass auch eine Chlormolekel in zwei entgegengesetzt geladene Ionen zerfallen kann, $Cl_1^{\cdot}$ und Cl_2', und dass selbst das Wasserstoffion seiner Ladung nicht sicher ist, denn Ammoniak, NH_3, sollte sich nicht bloss in N''' und $3\,H^{\cdot}$ dissociiren können, sondern auch in $N^{\cdot\cdot\cdot}$ und $3\,H'$.

Alle diese Beobachtungen sind noch zu neu und zu wenig gesichert, dass aber schon solche Vermuthungen wie die obigen aus Beobtungen entnommen werden können, zeigt auf das deutlichste, dass die Verhältnisse viel verwickelter liegen, als man früher annehmen zu dürfen geglaubt hat, und dass wir im Grunde genommen von den Ionen doch nur eine ziemlich geringe Kenntniss haben. So mag man denn einstweilen solche Elektrolyte, die den aus allgemeineren Erscheinungen zu entnehmenden Erwartungen nicht entsprechen — wie J, Br, JCl, JCl_3, JBr, PBr_3, PBr_5, $AsBr_3$, $SbCl_5$, C_5H_5N, $POBr_3$ und eine Menge anderer, die aufzuführen ermüden würde —, als „abnorme“ Elektrolyte bezeichnen.

Man wird aber kaum umhin können, anzunehmen, dass die Ionen an sich keine ihnen von Natur zukommende Ladungen bestimmter Stärke und bestimmten Sinnes besitzen, sondern solche erst durch äussere Umstände erhalten. Hierfür scheint ausser dem, was schon angeführt ist (S. 497), noch Folgendes zu sprechen. Es mögen die beiden die Stromleitung bewirkenden Ionengruppen, etwa H und Cl, die ihnen zugeschriebenen Ladungen besitzen. Diese Stromleitung soll dann in der Weise geschehen, dass H-Ionen zur Kathode, und Cl-Ionen zur Anode getrieben werden. Ist ein positives Ion (H) an die Kathode angelangt, so giebt es dort seine positive Elektricität zur Neutralisirung einer gleich grossen Menge negativer Elektricität der Kathode ab und wird unelektrisch. Gleiches geschieht, wenn ein negatives Ion (Cl) an die Anode angekommen ist. Das Ergebniss ist, als wenn positive Elektricität durch das Elektrolyt zur Kathode, negative zur Anode gewandert wäre, ein Vorgang, der der Stromleitung entspricht, da ja durch die Ausgleichung mit entsprechenden, aber entgegengesetzten Ladungen in diesen Elektroden, der äussere Strom Gelegenheit bekommt, diese Ladungen zu ergänzen. So viel positive und negative

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 378 (1902).

Elektricität durch das Elektrolyt zu den Elektroden transportirt wird, so viel strömt auch im äusseren Kreise zu diesen Elektroden hin und die transportirte Elektricität im Elektrolyt und die strömende im äusseren Leiter ergängen sich so zu einem vollständigen Stromkreise, ein Ergebniss, als wenn ununterbrochene gleichmässige Strömung bestände.

In dieser Weise also geschähe die Leitung durch Ionen. Nachdem aber die Ionen ihren Zweck an den Elektroden erfüllt haben, sind sie unelektrisch und können mit bekannten Mitteln gesondert oder zusammen aufgefangen werden. Wenn wir sie nunmehr auf irgend eine Weise, etwa durch Belichtung oder Erhitzung oder durch Funken, wieder zum Elektrolyt HCl vereinigen, so bringen sie in diesem sicher keine freie Ladung mit, da sie ja alles an die Elektroden abgegeben haben sollen, und man sich auch — wenn man sie gesondert auffängt — davon überzeugen kann, dass sie in der That keine Ladung besitzen.

Zerfällt nun das Elektrolyt nachher wieder in Ionen, und weist an diesen Ladungen auf, so können diese Ladungen entstanden sein entweder durch die voraufgegangene chemische Verbindung der Ionen zum Elektrolyt oder durch den entgegengesetzten Akt der nachherigen Neuzerlegung in die Ionen. Für das erstere scheint manches zu sprechen, so namentlich die Thatsache, dass es Substanzen giebt, die ohne jede Lösung, sondern schon als solche Ionenleitung zeigen. Hierher gehören bekanntlich Glas, Quarz und viele Metallsalze (wie namentlich Metallsalze der Halogene und der Salpetersäure mit Silber, Zink, Blei, Cadmium, Kupfer, Kalium, Natrium, Ammonium), sowie Oxyde. Es ist wahr, dass es, um die Leitung hinreichend hervortreten zu lassen, oft einer Erwärmung der betreffenden Substanz selbst bis zum Schmelzen bedarf. Aber einerseits ist das nicht immer nöthig, indem manche dieser Substanzen schon bei Temperaturen, die mehrere hundert Grad unterhalb ihres Schmelzpunktes liegen, deutlich leiten. Andererseits wird man kaum geneigt sein, der etwa zugeführten Wärme die Schaffung von Ionenladungen zuzuschreiben, selbst wenn sie schon vorhandene Ladungen zu trennen im Stande sein sollte.

Wie sollen aber durch die chemische Verbindung solche Ladungen entstehen? Man könnte an Contactelektricität denken, welche auftreten müsste, weil die verschiedenen Ionen einander nahe kommen oder berühren. Wenn aber die Ionen frei werden, müssen diese Ladungen in jedem Ion verschwinden. Würden sie bleiben, so bedeutete das einen Energieverbrauch und für diesen Verbrauch bei der chemischen Verbindung müssen wir irgend eine Deckung haben, und eine solche Deckung müsste geradezu von ungeheurem Betrage sein. Auch findet sie erfahrungsmässig nicht statt, da bei chemischen Verbindungen sogar in der Regel Energie frei wird. Ueberhaupt mag man die Ionenladungen bei der chemischen Verbindung sich entstanden denken wie man will, so bleibt immer die Frage des Energieverbrauches ungelöst.

Man verstände wohl, warum die Ladungen nicht von den einzelnen Elementen, sondern, wie wir gesehen haben, wesentlich von der Constitution der Ionen abhängen, nicht aber, woher die Ladungen selbst so ohne jeden Hinweis eines Energieverbrauches durch die Verbindung gekommen sein sollten.

Bei den in Lösung leitenden Elektrolyten könnte man nun noch annehmen, dass die Ladungen der Ionen im Zerfallen der Molekeln entstehen. Dass das Lösungsmittel auf die Ionen nicht ohne Einfluss ist, unterliegt keinem Zweifel. Es wird später Einiges darüber zu sagen sein. Aber auch hier ist der Energieverbrauch nicht nachzuweisen. Und daran muss überhaupt jede Hypothese scheitern, da einsinnig geladene Ionen auch ohne Ladung auftreten können und nach Erfüllung einer bestimmten Aufgabe, hier der Stromleitung, sogar auftreten müssen. Wir vermögen nicht zu erkunden, woher sie diese einsinnigen Ladungen wieder bekommen sollen, weil wir nirgend diejenigen Energien verschwunden sehen, die zu ihrer Schaffung erforderlich sind und die sich selbst der allergröbsten Beobachtung nicht entziehen könnten, da ja selbst ganz minimale Theile von ihr in der Stromenergie sich sofort verrathen.

Nunmehr bleibt nur noch ein drittes übrig. Dass das Elektrolyt sich in der Lösung ganz oder zum Theil zerfallen darbietet, müssen wir, wie früher schon bemerkt, annehmen. Aber man könnte die Ionen zunächst als ungeladen ansehen und erst durch den Strom laden lassen, indem von den Elektroden Elektricität auf sie überginge. Es müsste dann weiter angenommen werden, dass die eine Gruppe von Ionen, die Kationen nur positive Elektricität zulasse, also an der Anode geladen wird, die andere nur negative, also an der Kathode ihre Ladung empfange. Alles andere, die Stromleitung betreffende, bliebe ungeändert. Aber dass ein innerlicher Unterschied gegen das frühere besteht, ist klar, denn wenn die Ionen an sich geladen sind, führen sie ihre eigene Elektricität zu den Elektroden und gleichen sie dort mit der Stromelektricität aus, werden sie aber erst von den Elektroden geladen, so transportiren sie nur die Stromelektricität zu den Elektroden und dort gleichen sich Stromelektricitäten aus. Im ersten Falle würde ausser Stromenergie auch (elektrische) Energie des Elektrolytes verbraucht, im zweiten nur Energie des Stromes, die Ionen besässen nach ihrer Abscheidung an den Elektroden die gleiche Energie wie vorher. Nach aussen aber würde sich dieser Unterschied nicht geltend machen, denn alles würde in Form von Leitfähigkeit oder Widerstand verrechnet werden. So wäre diese dritte Annahme an sich sehr bequem, aber die Erscheinungen der Elektrolyse, die wir noch kennen lernen werden, sind mit ihr nicht zu vereinigen.

Nach alledem ist die Theorie der Ionenleitung in ihren Grundlagen gerade so räthselvoll wie die der metallischen. Sie giebt, was durchaus zugestanden werden muss, klarere Bilder als diese letztere, sie gestattet

auch grosse Gebiete der Chemie und Physik unter gleichen einfachen Gesichtspunkten zu behandeln, aber von ihrem Grundübel, dem Mangel der erforderlichen Energien und sogar dem offensichtlichen Fehlen dieser Energien kann sie nicht befreit werden, oder man muss von dem Princip der Erhaltung der Energie für diesen Fall absehen. Wenn ich daher später auch eine eigene Hypothese über die Ionenladungen angebe, so geschieht es in dem Bestreben, wenigstens irgend einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten der sonst so schönen Ionenlehre nachzuweisen.

Wenn den stromleitenden Ionen Ladungen zugeschrieben werden, so hat man sich gefragt, ob es nicht möglich sei, diese Ladungen durch Scheidung der Ionen im Elektrolyt nachzuweisen. Da das Elektrolyt als solches keine elektrischen Eigenschaften zeigt, muss man annehmen, dass die Ionen gänzlich regellos, positive und negative durch einander in ihm gelagert sind oder sich bewegen. Jedes Ion wird sich elektrisch überall im Elektrolyt in Gleichgewicht befinden. Es wird also auch keiner Arbeit gegen die Elektricität kosten, es innerhalb des Elektrolytes beliebig zu bewegen. Sobald man aber positiv geladene Ionen von negativ geladenen scheidet, hört der frühere Gleichgewichtszustand auf. Es wäre deshalb auch begreiflich, mit ganz geringen Kräften hinreichende Mengen eines Ions innerhalb des Elektrolytes zu sammeln und durch das Elektrolyt nach aussen zu schaffen, weil ja auch in diesem Falle auf die Menge einer Ionenart gleiche Anziehung und Abstossung von den übrigen umgebenden Ionen ausgeübt wird. Es würde sich sogar diese Menge einsinnig geladener Ionen sofort von selbst rings an die Oberfläche des Elektrolytes zerstreuen und dort zum Vorschein kommen. Allein das Sammeln dieser Menge würde Einwirkung auf einzelne Molekeln erfordern, etwa mit Hülfe der seiner Zeit so berufenen Maxwell'schen thermodynamischen Dämonen. Praktisch ist es wegen der ungeheuren Zahl der Molekeln und des regellosen Durcheinander durch unmittelbaren Eingriff jedenfalls nicht möglich. Man könnte vielleicht auf die Idee kommen, durch Einsenken irgend einer Substanz in das Elektrolyt, welche eine der beiden Ionenarten bindet, die andere Ionenart von dieser frei zu machen und so zur Erscheinung zu bringen. Bei den thermisch dissociirten, nicht elektrischen Ionen, ist das in der That angängig, und wie bemerkt, auch ausgeführt. Eigentlich sollte sich das bis zu einem gewissen Grade auch bei den Elektrolytionen bewerkstelligen lassen. Die Anziehung der ungleichsinnig geladenen Ionen auf einander, so unbändig sie auch sein mag, kann man dagegen nicht geltend machen, jedes Ion erfährt ja von allen Seiten Anziehung und Abstossung, auch vermag ja deshalb der schwächste Strom solche Scheidung der Ionen herbeizuführen. Gleichwohl gelingt eine solche chemische oder physikalische Scheidung nicht, oder soll wenigstens bis jetzt nicht in nennenswerthem Maasse gelungen sein — die geringen von den Herren Ostwald und Nernst

in dieser Hinsicht erzielten Ergebnisse werden später mitgetheilt werden.

Um dieses zu erklären, hat Herr Nernst[1]) die Annahme gemacht, dass die Ionen, wenn sie ihre Ladungen tragen, andere Eigenschaften besitzen als ohne Ladungen, insbesondere auch nicht chemischen Kräften gehorchen, denen sie sonst unmittelbar Folge leisten. Er denkt sich die Verbindung eines Ions mit seiner Ladung, etwa mit einem Elektron, fast wie eine chemische, wodurch das Ion indifferent wird. Demnach soll $H^{\cdot}$ ganz etwas anderes sein wie H und Cl' ganz etwas anderes wie Cl, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ganz etwas anderes wie Fe u. s. f. Die $H^{\cdot}$, Cl', $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. s. f. sind schon eine Art indifferenter Verbindungen der materiellen Elemente H, Cl, Fe u. s. f. mit den elektrischen Ladungen. Das hört sich ganz plausibel an, und erklärt auch, warum in einer wässerigen Lösung von KCl solche Ionen wie K sich nicht unmittelbar nach ihrer Trennung von KCl, trotz ihrer starken Affinität zu HO, mit Wasser zu KOH umsetzen, zumal im Wasser sogar freie HO-Ionen vorhanden sind. Aber spricht das nicht zugleich dafür, dass die Ionen in der Molekel in der That nicht geladen sind? Wie könnten sie sonst bei ihrer durch Ladung herbeigeführten Indifferenz gegen einander ausserhalb des Lösungsmittels und selbst innerhalb desselben in der Molekel verharren? Doch nehmen wir die völlige Indifferenz der geladenen Molekeln gegen moleculare Kräfte an, so ist auch das nur ein Ausdruck der Thatsache, dass eine Scheidung einsinnig geladener Ionen in nennenswerthem Maasse nicht möglich ist.

Wollte man nun versuchen, von beiden Ionengruppen gleiche Mengen zu scheiden, wozu ja elektrische Kräfte dienen können, so hätte man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass diese beiden Mengen sich sehr stark anziehen. Ihre Umgebung zwar käme wieder nur wenig in Betracht, aber sie selbst würden sich mit grosser Energie festhalten. Indessen sind einige Erfolge nach dieser Richtung doch zu verzeichnen.

Herr Ostwald[2]) stellte sich folgenden „selbstverständlichen" Versuch vor. „Zwei Gefässe A, B seien mit Chlorkaliumlösung gefüllt und isolirt aufgestellt; durch den mit derselben Flüssigkeit gefüllten Heber H seien sie zunächst leitend verbunden. Jetzt nähere man dem Gefässe A einen z. B. negativ elektrisch geladenen Körper; durch die Influenzwirkung desselben werden in dem leitenden System AHB die Elektrizitäten getrennt, A wird positiv, B negativ elektrisch. Entfernt man jetzt den Heber H und darauf den Körper K, so behält man A positiv und B negativ geladen. Es ist der alte elementare Influenzversuch nur an einem Leiter zweiter Classe ausgeführt."

„Nun kann aber in dem Leiter zweiter Classe die Elektricität nicht anders als gleichzeitig mit den Ionen wandern. Dass A positiv

---

[1]) Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 346. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 271 (1888).



elektrisch wird, kann somit nur auf die Weise geschehen, dass positiv elektrische Kaliumatome sich in *A* ansammeln, in *B* häufen sich negativ elektrische Chloratome an. Die Menge beider hängt von der Intensität der Influenzwirkung ab. Bleibt nach der Trennung *A* positiv, so kann dies nicht anders stattfinden, als indem positiv geladene unverbundene Kaliumatome in der Flüssigkeit enthalten sind. Entsprechendes gilt für *B*. Führt man, um *A* zu entladen, einen mit der Erde verbundenen Platindraht in die Lösung ein, so schwimmen die Kaliumatome zu ihm hin, geben ihre Elektrizität ab und wirken alsbald in gewöhnlicher Weise auf das Wasser ein, indem sie Kaliumhydroxyd bilden und Wasserstoff entwickeln, welcher, wenn die Elektricitätsmenge gross genug war, in Bläschen erscheint, in jedem Falle aber den Platindraht polarisirt."

Unwillkürlich fragt man, was ist in diesem Versuch aus den negativ geladenen Chlorionen geworden? Diese müssen doch im Gefässe *B* vorhanden sein, wie vorher auch die positiv geladenen Kaliumionen. Der Versuch würde also in der That die geladenen Ionen von einander trennen lehren, er scheint aber als solcher nicht ausgeführt, weil die Quantitäten gar zu minimal wären.

Dagegen haben die Herren Ostwald und Nernst[1]) später einen ähnlichen Versuch wirklich zur Erledigung gebracht. Aus einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten und aussen mit Stanniol belegten Ballon führte ein in gleicher Säure genässter Faden in ein zweites, gleichfalls mit dieser Säure gefülltes Gefäss, in das eine capillar ausgezogene Quecksilber-Tropfelektrode tauchte. Das Quecksilber war zur Erde abgeleitet. Lud man die äussere Belegung des Ballons mit Elektricität, so schlug das Quecksilber in der Elektrode heftig aus und es trat in der Capillare zwischen dem Quecksilber und der hochgesaugten Säure ein Gasbläschen auf. Der Vorgang bei diesem Versuch entspricht genau dem vorauf beschriebenen; die positiv gewählte Ladung der Stanniolbelegung zog durch Influenz die negative Elektricität, also im Sinne der Theorie die negativ geladenen SO_4-Ionen der verdünnten Schwefelsäure beider Gefässe und des sie verbindenden Fadens an sich, die sich dementsprechend an die innere Wandung des Ballons anlegen sollten, und trieb die positive Elektricität, also im Sinne der Theorie die positiv geladenen H_2-Ionen beider Gefässe und des Fadens zum Quecksilber der Tropfelektrode, woselbst Entladung dieser Ionen zur Erde eintrat. So blieb an dieser Elektrode ein unelektrisches Gasbläschen H_2, welches dadurch sichtbar wurde, dass es sich oben in einer Capillare ansammelte. Diesen Erfolg des Versuches, der noch durch eine Reihe anderer entsprechender Versuche gesichert wurde, sahen die Herren als einen Beweis für die Existenz geladener Ionen in der Schwefelsäurelösung an. Was sichtbar wurde, waren freilich nur

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 120 ff. (1889).



ungeladene Ionen, denn die noch geladenen SO_4-Ionen waren auf zu grosser Fläche verbreitet und dort festgehalten. Gleichwohl möchte man den Herren zustimmen, da ja in der Lösung Elektricität von aussen gar nicht hineinkam, die Ionen also, wenn sie Elektricität nach entgegengesetzten Richtungen führten, solche vorher gehabt haben müssen. Nur wenn selective, auswählende Influenz möglich wäre, indem die SO_4-Ionen negativ, die H-Ionen positiv influenzirt würden, könnte diese Schlussfolge bezweifelt werden, aber solche Influenz kennen wir nicht.

Indessen kann man die Verhältnisse doch auch anders auffassen. Influenz muss eintreten. Wird nun zwar jedes Ion mit beiden Elektricitäten influenzirt, vermögen aber die SO_4-Ionen leicht die positive, die H-Ionen leicht die negative Elektricität abzugeben, indem ihre Substanz immer nur zu der anderen Elektricität Verwandtschaft hat, und diese an sich zieht und festhält, so wird eine gegenseitige Elektricitätsübergabe in der That immer beim Zusammenfahren der Ionen in Folge ihrer Molecularbewegung erfolgen, und dann kann man von den eigenen Ladungen der Ionen allerdings absehen. Dieser Fall ist auch nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen, denn wenn die Stärke der nach aussen zur Erscheinung kommenden Influenz, d. h. der endlichen Trennung der beiden Elektricitätsarten in Körpern durch Wirkung einer influenzirenden Kraft, abhängig ist von der Natur der betreffenden Körper — die Trennung ist z. B. in Metallen sehr vollkommen, in Isolatoren sehr geringfügig (in denen dafür Polarisirungen der Molekeln auftreten) —, so kann das nur auf Rechnung von Kräften gesetzt werden, die die Molekeln ausüben. In vollkommenen Metallen giebt jede Molekel beide Arten Elektricität ohne jeden Widerstand weiter, in Folge dessen wirken die elektrischen Kräfte unbehindert und die Elektrizitäten gehen so weit als möglich aus einander, jede für sich und beide gegen einander. In vollkommenen Isolatoren haften beide Elektricitäten unverrückbar an den Molekeln, die elektrischen Kräfte sind machtlos, sie von ihnen zu trennen und vermögen nur die Molekeln zu drehen, wodurch der Polarisirungszustand entsteht. Dann kämen Substanzen, welche nicht vollkommen leiten und nicht vollkommen isoliren und deren Molekeln unter der Wirkung äusserer elektrischer Kräfte jede von beiden Elektricitäten gleich ausstrahlen. Endlich Elektrolyte, deren Molekeln jede eine Art Elektricität fester hält als die andere und letztere ganz oder zum Theil leicht abgiebt. Besteht ein solcher Körper nur aus Molekeln einer Art, so kann dadurch eine Elektricitätsleitung nicht zu Stande kommen, denn da alle Molekeln sich zu einander gleich verhalten, so tritt bei der ungeordneten Bewegung immer nur ein Auswechseln der leicht zu entlassenden Elektricitätsart ein und durchschnittlich bleibt alles ungeändert. Das erklärt, warum Elemente im Allgemeinen keine Elektrolyte sein können. Ist aber der Körper aus zwei Molekelngruppen zusammengesetzt, die sich zu den Elektricitätsarten entgegengesetzt verhalten, so muss sich

bei den Zusammenstössen allmählich die eine Gruppe vornehmlich mit der einen Elektricitätsart beladen, die andere Gruppe vornehmlich mit der anderen. Und nun können die elektrischen Kräfte in Wirksamkeit kommen. Gegenüber einer solchen Erklärung würde der Ostwald-Nernst'sche Versuch nicht beweisend sein, denn es ist nicht einmal nöthig, dass die Molekeln, hier Ionen, die betreffenden Elektricitäten mit besonderer Kraft festhalten, es ist nur erforderlich, dass dieses für die eine Elektricität mit grösserer Energie geschieht als für die andere.

Man könnte freilich glauben, dass der oben geschilderte Uebergang der Elektrizitäten von Ionen einer Art zu Ionen anderer Art mit besonderen Arbeitsleistungen verbunden sein müsste und die Herren Ostwald und Nernst haben thermodynamisch beweisen zu können gemeint, dass solche Arbeiten in Elektrolyten nicht vorhanden sind. Nachdem sie experimentell gefunden hatten, dass Elektrolyte elektrostatisch sich völlig so verhalten wie Metalle, denken sie sich folgenden Versuch. Eine Metallkugel wird von einer mit einem Elektrolyt gefüllten Kugelhohlschale rings umgeben. Der Kugel wird Elektricität zugeführt, indess das Elektrolyt der Schale durch einen mit ihm getränkten Faden mit einem sehr grossen das gleiche Elektrolyt enthaltenden Reservoir in Verbindung steht. Die Schale verhält sich dann elektrisch wie eine mit der Erde verbundene Metallschale; nur dass in ihrem Innern noch materielle Arbeitsleistungen vorfallen können. Jeder Elektricitätszufuhr zur inneren Kugel entspricht eine Elektricitätsbewegung durch Influenz innerhalb der Elektrolytschale. Diese bringt Joulewärme hervor. Es wird angenommen, dass die Elektricitätszufuhr äusserst langsam vor sich gehen soll und dementsprechend die Joulewärme als dem Quadrat der Stromstärke proportional zu vernachlässigen sei. Ferner wird angenommen, dass durch die Ionenbewegung entstehende Concentrationsänderungen Zeit haben, sich auszugleichen. Dann bleiben nur die Aenderung der inneren Energie und die der elektrischen Arbeit zu berücksichtigen. Sei dQ die zur Herbeiführung des Gleichgewichts erforderliche äussere Wärmezufuhr, dU die Aenderung der inneren Energie des Elektrolyts, dE die elektrische Arbeit bei der Vermehrung der Ladung der Kugel um de, so ist, weil dE proportional ede [Bd. 3, 1, S. 244, Gleichung 32)] sich findet,

$$1)\qquad J\,dQ = dU + a\,e\,de,$$

woselbst a einen Proportionalitätsfactor darstellt. Indem ϑ und e als Variable gewählt werden, geht die Gleichung über in

$$2)\qquad J\,dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial e} + ae\right)de + \frac{\partial U}{\partial \vartheta}\,d\vartheta,$$

so dass nach dem Entropieprincip wird

$$3)\qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial e} + ae\right) = \frac{\partial}{\partial e}\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial U}{\partial \vartheta}$$

oder

$$-\frac{1}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial U}{\partial e}+ae\right)+\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial e\,\partial\vartheta}\right)=\frac{1}{\vartheta}\,\frac{\partial^2 U}{\partial\vartheta\,\partial e},$$

d. h.

$$\frac{\partial U}{\partial e}+ae=0 \tag{4}$$

und

$$J\,d\,Q=\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\,d\vartheta. \tag{5}$$

Lassen wir jetzt den ganzen Vorgang isothermisch geschehen, so bekommen wir

$$d\,Q=0. \tag{6}$$

Das aber würde bedeuten, dass die Ionen sich vollkommen frei im Elektrolyt bewegen und zwischen ihnen keinerlei Arbeitsvorgänge stattfinden. Die Herren sagen darum: „Dieser Forderung der mechanischen Wärmetheorie entspricht von den bisherigen Anschauungen über Elektrolyse nur die Hypothese von Arrhenius“ (eigentlich von Clausius, von der sich Arrhenius' Hypothese gar nicht unterscheidet). Allein die gemachten Vernachlässigungen sind meines Erachtens keineswegs zulässig, insbesondere nicht die der Joulewärme (Bd. 3, 1, S. 368). Und ferner sind im Elektrolyt nicht bloss ϑ und e unabhängig variabel, sondern auch die verschiedenen Concentrationen, selbst im Durchschnitt der ganzen Masse, dürfen nicht unberücksichtigt bleiben, denn sie können nicht von ϑ und e allein abhängen, da sie durch die innere Beschaffenheit des Elektrolytes mitbedingt sind, die noch von anderen Grössen bestimmt wird. Vor Allem aber handelt es sich gar nicht um umkehrbare Vorgänge, weil die Elektricitätsbewegung einen solchen umkehrbaren Vorgang nicht abgiebt, also ist schon die Aufstellung der Gleichung 3) nicht zulässig, es bleibt bei der Gleichung 2), aus der nichts zu schliessen ist. Thermodynamisch also steht jener Hypothese von der selectiven Bindung der Elektricitäten durch die Ionen nichts im Wege. Und da es sich nur um mehr moleculare Kräfte zu handeln braucht und nach aussen alles nur in Form von Widerstand zum Vorschein zu kommen vermag, so ist der Ostwald-Nernst'sche Versuch in der That nicht entscheidend. Aber wahrscheinlicher ist die Ionenhypothese durch ihn allerdings gemacht. Auch würde es übrigens auf die weitere Entwickelung keinen Einfluss haben, wenn man sie auch durch die hier angeführte ersetzen wollte. Denn da der Austausch der Ladungen ausserordentlich rasch vor sich gehen muss, stellt sich auch nach dieser Hypothese schnell ein Zustand her, der dem von der Ionentheorie angenommenen gleicht. Vielleicht bietet jedoch diese Selectionshypothese das schon erwähnte Mittel, den Energieschwierigkeiten der Ionentheorie zu entgehen. Wir nehmen also an, dass von den beiden Ionen eines Elektrolyts vor der Zertheilung in diese Ionen jedes Ion so-

wohl positive als negative Ladung trägt. $\dot{e}_+$, e'_+ seien die Ladungen des einen Ions, e'_-, $\dot{e}_-$ die des anderen Ions. Da das Elektrolyt keine elektrischen Eigenschaften aufweist, muss algebraisch jedenfalls sein

$$7)\qquad \dot{e}_+ + \dot{e}_- + e'_+ + e'_- = 0.$$

Die Erfahrung lehrt weiter, dass bei gewissen Zersetzungen gewisse Elektrolyte ebenfalls keine elektrischen Eigenschaften besitzen, wie bei thermischer Dissociation etwa der Salzsäure. Für solche Elektrolyte muss also auch sein

$$8)\qquad \dot{e}_+ + e'_+ = 0, \quad \dot{e}_- + e'_- = 0,$$

so dass jedes Ion zwei gleiche und entgegengesetzte Ladungen besitzen würde.

Nun soll vermittelst irgend welcher Kräfte, die von der Substanz der Ionen ausgehen und die ja auch sonst angenommen werden und angenommen werden müssen, soll also das eine Ion die Ladung $\dot{e}_+$ festhalten, diejenige e'_+ jeweilig bis zu einem gewissen Theile leicht abgeben können, ebenso soll es sich mit dem zweiten Ion hinsichtlich der Ladungen e'_- und $\dot{e}_-$ verhalten. So lange die beiden Ionen in der Molekel vereinigt sind, ist es möglich, dass solche gegenseitige Abgaben gar nicht oder in bestimmter Zeit nur in sehr geringem Maasse erfolgen, weil die Ionen in der Molekel an ausgiebiger Bewegung, also auch an Zusammenstössen, behindert sind. Ist z. B. die Structur einer Molekel derartig, dass die Ionen niemals zusammenkommen, indem sie etwa um bestimmte Gleichgewichtslagen vibriren und ihre Vibrationsbahnen an einander nicht heranreichen oder an einander vorbeigehen, so werden gegenseitige Abgaben von Elektricität niemals stattfinden und jedes Ion wird seine Ladungen in alle Ewigkeit behalten können. Sind aber die Verhältnisse in der Molekel so geartet, dass die Ionen wohl zusammenzutreffen vermögen, so wird das Maass der gegenseitigen Abgabe von Elektricität von der Zahl der Zusammenstösse zwischen den Ionen abhängen. Im Laufe der Zeit muss dann allerdings die gegenseitige Elektricitätsabgabe eine vollständige sein, d. h. so weit erfolgen, als sie nach den vorbezeichneten Kräften überhaupt zu erfolgen vermag. Zuletzt würden die Ionen die Ladungen

$$\dot{e}_+ + (\dot{e}_-) + e'_+ - (e'_+) \quad \text{und} \quad e'_- + (e'_+) + \dot{e}_- - (\dot{e}_-)$$

haben, woselbst (e'_+) die Ladung ist, die das erste Ion von der Ladung e'_+ und $(\dot{e}_-)$ die Ladung ist, die das zweite Ion von der Ladung $\dot{e}_-$ überhaupt abzugeben vermag. Allgemein werden hiernach nach irgend einer Zeit die auf den Ionen vorhandenen Ladungen sein

$$9)\qquad \begin{cases} e_+ = \dot{e}_+ + \alpha(\dot{e}_-) + e'_+ - \beta(e'_+), \\ e_- = e'_- + \beta(e'_+) + \dot{e}_- - \alpha(\dot{e}_-), \end{cases}$$

woselbst α und β echte Brüche bedeuten, die zwischen 0 und 1 liegen.

Ganz die gleichen Formeln in Verbindung mit den Formeln 7) oder 8), je nach den besonderen Verhältnissen, können wir behalten, wenn die Ionen durch irgend welche Einflüsse, wie Erhitzung, Belichtung, Lösung, Zersetzung u. s. f. frei geworden sind, und die Ionen können je nach der Art der Einflüsse elektrisch oder nicht elektrisch erscheinen, denn die Zahl der Möglichkeiten ist gross. Ionen, die aus Zersetzung durch Erhitzung frei geworden sind, können sich nicht elektrisch zeigen, weil sie in Folge des ständigen Bestehens der Gleichungen unter 8) jedes in der unzerfallenen Molekel immer gleiche und entgegengesetzte Ladungen besassen (wie wir es von den Ionen H und Cl der Salzsäure HCl annehmen), und weil sie auch im zersetzten Zustande ohne Dazwischenkunft einer äusseren Einwirkung Elektricitäten nicht gegenseitig auszutauschen vermögen. Die gleichen Ionen können, wenn der Zerfall der Molekeln durch Lösung erfolgt ist, die freieren Elektricitäten an einander abgeben und dann jedes mit einem Ueberschuss an einer Art Elektricität erscheinen, weil, etwa in Folge der besonderen Einwirkung dieses Lösungsmittels, ihr Zusammenstossen und längeres Beisammensein befördert oder auch der Zusammenhang zwischen ihnen und ihren Ladungen durch besondere Anziehung auf die letzteren gelockert ist.

Wenn diese Zahl der Möglichkeiten noch nicht reichen sollte, kann man annehmen, dass überhaupt alle vier Ladungen zwischen zwei Ionen zum Theil austauschbar sind. Man hat dann allgemein

$$10)\qquad \begin{cases} e_+ = \dot{e}_+ + \alpha_1(\dot{e}_-) - \beta_1(\dot{e}_+) + e'_+ - \beta_2(e'_+) + \alpha_2(e'_-), \\ e_- = e'_- + \beta_2(e'_+) - \alpha_2(e'_-) + \dot{e}_- - \alpha_1(\dot{e}_-) + \beta_1(\dot{e}_+), \end{cases}$$

in denen die α, β Functionen der äusseren Umstände und der Zeit sein werden. Das letztere möchte bedenklich erscheinen. Allein es ist schon auf anderen Gebieten zweifelhaft geworden, ob man selbst bei molecularen Vorgängen immer stationäre Zustände annehmen darf. Und zweitens können und werden die α, β sehr rasch bestimmte Durchschnittswerthe erreichen. Ich wäre wohl auch in der Lage sie zu berechnen, doch kommt es hierauf nicht an. Die Hauptsache ist: Ladungen, die bald vorhanden sind, bald nicht und mit ihnen ungeheure Energien, die, ohne sich an das Princip der Erhaltung der Energie zu kehren, kommen und schwinden, spielen hier keine Rolle. Nur um Austauschungen handelt es sich, und diese können unter ganz geringen Energieumwandlungen vor sich gehen. So bedingt beispielsweise die Versetzung einer noch so grossen Elektricitätsmenge auf einen Körper, der gleich stark positiv wie negativ geladen ist, elektrischerseits unter Umständen gar keinen Arbeitsgewinn noch Arbeitsverlust. Und um ähnliche Versetzungen handelt es sich hier.

Wenn nun zuletzt ein Ion einen bestimmten Ueberschuss, etwa an positiver Ladung, erlangt hat, und diesen Ueberschuss bei der Stromleitung an einer der Elektroden, hier die Kathode, verliert, so bleibt es

immer noch geladen, nur mit zwei gleichen und entgegengesetzten Elektricitäten, es ist elektrisch neutral. Gleiches gilt von dem zweiten Ion. Verbinden wir sie wieder zu dem Elektrolyt, so wird dieses nunmehr, da beide Ionen Elektricitäten verloren haben, weniger innere Elektricität besitzen als früher. Gleichwohl kann bei erneuter Lösung abermals ein Austausch von Elektricitäten zwischen den Ionen erfolgen und ein Ueberladen jedes der Ionen mit einer Elektricitätsart. Die Ionen wären dann wieder zur Stromleitung bereit. Man sieht aber, dass, da jede Stromleitung Elektricitätsverlust nach sich zieht, zuletzt das Elektrolyt in ein Nichtelektrolyt übergehen muss, wenn es nur oft genug gelöst, zur Stromleitung benutzt, aus den neutral gewordenen Ionen regenerirt, abermals gelöst, zur Stromleitung benutzt, regenerirt u. s. f. wird. Diese Folge unserer Annahme, nach der also die Fähigkeit der Substanzen, elektrolytisch zu leiten, im Kleinen und Grossen sich mit der Zeit erschöpfen muss, ist ein Seitenstück zu allen sonst bekannten Erschöpfungserscheinungen. Positiv könnte sie vielleicht, wenn auch unter sehr grossen Schwierigkeiten geprüft werden, negativ nicht, da ja für die ursprünglichen Ladungen der Ionen gar keine Grenzen gesteckt sind und wir ja wissen, welch erstaunliche Energieanhäufungen selbst in minimalen Substanzmengen enthalten sein können.

Und consequent durchgeführt, müsste nach der gewöhnlichen Ionentheorie ein Elektrolyt sogar schon nach einer Stromleitung an elektrolytischer Eigenschaft erschöpft, also in ein Nichtelektrolyt übergegangen sein, so dass diese Theorie viel ungünstiger gestellt ist als die eben dargelegte.

Weiter möchte ich aber die, wie ich glaube, neue Hypothese, von so grossem Interesse sie mir zu sein scheint, an dieser Stelle nicht behandeln, da sie soweit geführt ist, dass sie in die übliche Ionenlehre einlenkt.

Hier ist nun der Ort, zunächst auf die Rolle des Lösungsmittels einzugehen, die ja gerade für die eben dargelegte Hypothese von Wichtigkeit ist. Es ist bekannt, dass nur gewisse Lösungsmittel ionisirend wirken. Ihre Zahl ist aber nicht unbedeutend, an anorganischen allein führt man gegenwärtig wohl an zwanzig auf und organische giebt es ganze Heere von ihnen. Die ionisirende Kraft hängt von den Eigenschaften des betreffenden Mittels und selbstverständlich auch von denen des betreffenden Elektrolyts ab. In ersterer Beziehung hat schon Herr J. J. Thomson [1]) vermuthet, dass, je grösser die Dielektricitätsconstante eines Lösungsmittels ist, desto grösser die ionisirende Kraft unter sonst gleichen Umständen ausfällt. Herr Nernst [2]) geht von der bekannten Thatsache aus, dass ein an der Grenze zweier dielektrischer Medien befindlicher, elektrisch geladener Punkt eine Kraftwirkung erfährt, die

---

[1]) Phil. Mag. **36**, 321 (1893). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 531 (1894).



ihn in das Medium mit der grösseren Dielektricitätsconstante treibt. Wasser hat die zweitgrösste Dielektricitätsconstante, die wir kennen, gegen 80 (wenn die Dielektricitätsconstante des Gasraumes mit 1 bezeichnet wird), Benzol dagegen besitzt eine solche nur von 2,3. Ein elektrisches Ion wird also aus dem Benzol in das Wasser getrieben werden. Fügen wir demnach zu einem Gemenge von Wasser und Benzol einen in Wasser ionisirbaren Stoff hinzu, so wird, da die Ionisirung mit wachsender Verdünnung zunimmt, um so mehr von jenem Stoff im Wasser als im Benzol gelöst sein, je grösser die Verdünnung ist. Herr Nernst[1]) hat dieses schon im Jahre 1891 experimentell nachgewiesen. Der gelöste Stoff war Salicylsäure, welche sich in Wasser stark dissociirt, und zwar so, dass die Dissociation, Ionisirung, mit wachsender Verdünnung zunimmt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Zahlen so geordnet, dass die Verdünnung von oben nach unten wächst. C_W, C_B bedeuten die in gleichen Massen (544 g) Wasser und Benzol von den verschiedenen Mengen hinzugefügter Salicylsäure aufgelöste Zahl Gramme:

C_W	C_B	C_W/C_B	C_W	C_B	C_W/C_B
0,912	4,34	0,21	0,126	0,146	0,86
0,756	2,81	0,27	0,094	0,0977	0,96
0,558	1,65	0,34	0,0668	0,0504	1,33
0,283	0,533	0,53	0,0363	0,0184	1,97
0,210	0,329	0,64			

In der That wachsen die Zahlen der dritten und letzten Spalte von oben nach unten, d. h. es wandert von der Salicylsäure um so mehr in das Wasser als in das Benzol, je mehr Ionen die Säure im Wasser verhältnissmässig entwickelt, da diese Säure in Benzol eher Associationen von Molekeln bildet als Dissociationen. Gleiches fand sich bei Benzoësäure, Essigsäure, Phenol u. a., die freilich in Wasser nur in geringem Grade und erst bei hohen Verdünnungen ionisirbar sind. Herr Nernst zog die Folgerung, dass schliesslich, bei unendlicher Verdünnung, der ganze Stoff in dasjenige Lösungsmittel, hier Wasser, übergegangen sein würde, in dem er vor Allem ionisirt wird. Hieraus kann man schon vermuten, dass die Ionisirung dem Gange der Dielektricitätsconstante folgen wird. Er giebt als plausibeln Grund an, dass, da der Ionisirung die elektrostatischen Kräfte zwischen den ungleichen Ionen entgegenstehen, alles, was diese Kräfte schwächt, die Ionisirung erleichtern muss. Anwachsen der Dielektricitätsconstante aber setzt diese Kräfte in der That herab, und das hat die gleiche Bedeutung auch für die hier behandelte Hypothese. Und so wird bei einem und demselben Lösungsmittel die ionisirende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 110 ff. (1891).

Kraft mit steigender Dielektricitätsconstante zunehmen, z. B. bei Wasser mit fallender Temperatur, und würden wir verstehen, wenn von zwei Lösungsmitteln dasjenige grössere ionisirende Kraft besitzt, dem auch die grössere Dielektricitätsconstante zukommt.

Versuche ähnlicher Art haben die Herren Gentzsch und Sebald [1]) ausgeführt. Für Ammoniak, zwischen Wasser und Chloroform vertheilt, fanden sie, wenn φ' den Grad der ursprünglichen Verdünnung des Ammoniaks in Wasser allein bedeutet (1 Grammmolekel in φ' Liter), bei 25° C.:

φ'	c_W	c_{Ch}	c_W/c_{Ch}
1	0,04425	0,00165	26,2
2	0,02199	0,00091	24,1
4	0,01101	0,00044	24,7
8	0,00572	0,00021	25,7
16	0,00275	0,00011	24,6

Hier ist das Verteilungsverhältniss constant, woraus zu schliessen wäre, dass Ammoniak entweder in beiden Lösungen überhaupt nicht dissociirt wird, oder in beiden in gleicher Weise.

Allein sie ermittelten zugleich, dass auf dieses Verhältniss die Temperatur einen sehr bedeutenden Einfluss hat, derart, dass es mit steigender Wärme zu Gunsten des Wassers anwächst, aber auch zu Ungunsten fallen kann. Piperidin, $C_5H_{11}N$, verhielt sich zwischen Wasser und Benzol zunächst ganz so wie in Herrn Nernst's Versuchen Salicylsäure zwischen diesen Flüssigkeiten. Wuchs jedoch die Temperatur, so entnahm das Benzol immer mehr dieses Stoffes aus dem Wasser. In der That betrug seine procentische Entnahme, ξ, wenn die ursprüngliche Verdünnung des Piperidins in Wasser 32 war, bei

τ^0 C. . . .	5,5	8	12	17	20	25	30	34	50
ξ	27,86	29,63	33,29	36,60	38,84	42,16	45,49	47,87	59,60

was eine der Temperatur proportional ansteigende Bereicherung des Benzols an Piperidin auf Kosten des Wassers, mit etwa 0,72 Proc. für 1° C., bedeutet. Wie Piperidin soll sich zwischen Wasser und Benzol Salicylsäure, Blausäure, Essigsäure und Pyridin verhalten. Dagegen soll zwischen den gleichen Flüssigkeiten der Vertheilungscoëfficient zu Gunsten des Wassers mit steigender Temperatur zunehmen bei Benzoësäure und Cyanessigsäure. Ferner in Vorteil mit wachsender Temperatur kam Wasser gegen Aether bei Bernsteinsäure, Cyanessigsäure, Essigsäure, Quecksilberchlorid, Eisencyanid (überhaupt bei allen untersuchten Stoffen), und Wasser gegen Chloroform in Vortheil bei Salicylsäure, in Nachtheil bei Ammoniak.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 258 (1899).



Fremde Zusätze übten noch eine besondere Wirkung aus. So trieb ein Zusatz von NaOH das Piperidin aus dem Wasser in das Benzol, und um so mehr, je grösser dieser Zusatz war [1]). Doch trat die Lauge an die Stelle des Piperidins, es handelt sich also mehr um eine Verdrängung.

Neuerdings hat Herr Brillouin [2]) die J. J. Thomson-Nernst'sche Hypothese von der dielektrischen Wirkung des Lösungsmittels auf die Ionisirung der Elektrolyte einer eingehenderen analytischen Untersuchung unterzogen, indem er noch eine später näher auszuführende Hypothese berücksichtigt, die von Herrn F. Kohlrausch herrührt, wonach die Ionen in den Lösungsmitteln in der Regel nicht als solche, sondern von einer Hülle des betreffenden Lösungsmittels umgeben, sich bewegen sollen. Herr Brillouin setzt über diese Hüllen nichts voraus, er nimmt sie nur an, gewissermaassen als Molekeln, innerhalb deren die Ionen einzeln und zu mehreren vorhanden sind und an deren Grenzflächen Inductionen stattfinden können. Bezeichnet man die Radien der Hüllen (oder Molekeln) mit R_1, R_2, die Ladungen der Ionen mit e_1, e_2, den Abstand der Ionen, diese in den Mittelpunkten der Hüllen gedacht, mit r, die Dielektricitätsconstante des betreffenden Lösungsmittels, bezogen auf diejenige des freien Raumes, mit K, so giebt der genannte für die Kraftwirkung zweier vollständig (auch mit ihren Hüllen) getrennter Ionen im Lösungsmittel auf einander:

$$11)\qquad A = \varepsilon \frac{e_1 e_2}{K r^2} + \frac{1}{2} \varepsilon \frac{1-K}{K(1+K)} (R_1^3 e_2^2 + R_2^3 e_1^2) \frac{4}{r^5}.$$

Da K für irdische Substanzen stets grösser ist als 1, findet sich das zweite Glied immer negativ. Sind also e_1, e_2 von entgegengesetztem Zeichen, so erscheint A gegen seinen Wert im freien Raume weniger verringert als im Verhältniss von $1:K$ — da sich dann das zweite Glied absolut zum ersten addirt — und um so weniger, je kleiner r ist im Verhältniss zu den R, je näher also die beiden Ionen einander sind. Haben dagegen e_1, e_2 gleiche Zeichen, so subtrahirt sich das zweite Glied von dem ersten und die Verringerung der Kraftwirkung ist eine stärkere als dem Verhältniss $1:K$ entspricht, und um so stärker, je weniger die Ionen von einander abstehen. Die Ionenanziehungen nehmen demnach, im Falle die Ionen Hüllen mit sich führen (innerhalb von Molekeln liegen) sollten, weniger ab, die Ionenabstossungen stärker ab als sich allein nach der Höhe der Dielektricität des Lösungsmittels berechnet. Daraus folgt, dass insgesammt dem Anwachsen der Dielektricität des Lösungsmittels ein nur schwächeres Anwachsen der Freiheit der Ionen von einander entspricht, und ein um so schwächeres, je geringer der Abstand der Ionen ist im Verhältniss zu dem Umfang

[1]) Vergl. auch Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 827 (1903). — [2]) Annales de chimie et de physique, VIII série, Tome VII, p. 289, 1906.

der von ihnen mitgeführten Hüllen (eventuell Molekeln, innerhalb deren sie sich befinden).

Herr Brillouin untersucht sodann den Fall, dass die Ionen noch nicht getrennt sind, sondern sich innerhalb einer gemeinschaftlichen Hülle (einer und derselben Molekel) befinden. Liegen sie beide fast in der Mitte der Hülle, so ist die Kraft, die ein Ion auf eine Elektricitätseinheit des anderen Ion ausübt,

$$12)\qquad A = \varepsilon \frac{e}{r^2}\left[1 - \frac{2K-2}{2K+1}\left(\frac{r}{R}\right)^3\right],$$

woselbst R den Radius der Hülle bedeutet. Hiernach ist der Einfluss der Umgebung auf das Verhalten der Ionen zu einander bestimmt durch

$$13)\qquad A' = -\varepsilon \frac{e}{r^2}\frac{2K-2}{2K+1}\left(\frac{r}{R}\right)^3,$$

und er besteht wieder in einer Verringerung der Anziehung und Vergrösserung der Abstossung der Ionen auf einander. Dieser Einfluss aber hängt nur für kleinere Werthe des K von der Dielektricität des Lösungsmittels wesentlicher ab, denn schon für $K = 5$ beträgt der Werth des Factors $\frac{2K-2}{2K+1} = \frac{8}{11}$, für $K = 10$ ist $\frac{2K-2}{2K+1} = \frac{18}{21}$. Viel mehr kann das Verhältniss des Abstandes der Ionen in der Molekel zum Umfang ihrer Hülle von Bedeutung werden.

Endlich stellt der Genannte noch folgende Betrachtung an. Für ein Elektrolyt innerhalb eines Lösungsmittels kommt nicht allein der Einfluss des Lösungsmittels in Frage, sondern auch derjenige des Elektrolyts. Nehmen wir an, dass die Ladungen der Ionen im Elektrolyt ein gleichförmiges elektrisches Feld hervorrufen, so wird dieses Feld in jeder Molekel, indem es die entgegengesetzt geladenen Ionen bis zu einem gewissen Abstande r scheidet, ein elektrisches Moment er herbeiführen. Die Grösse dieses Moments hängt ab von den elektrischen und nichtelektrischen Gegenwirkungen in der Molekel, die die Ionen zusammenzuhalten streben. Ist die Grösse dieser Gegenwirkungen B, so haben wir nach bekannten Berechnungen von Clausius:

$$14)\qquad er = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{3}{N}\frac{K'-1}{K'+2}B,$$

woselbst K' die Dielektricitätsconstante und N die Zahl Molekeln in der Volumeneinheit des Elektrolyts bedeutet. Also wird

$$15_1)\qquad B = \frac{N}{3}4\pi\varepsilon er\frac{K'+2}{K'-1}.$$

B ist die die Ionen in der Molekel zusammenhaltende Kraft. Hierin haben wir noch, da $\frac{4\pi}{3}NR^3 = 1$ ist, $\frac{N}{3}4\pi = \frac{1}{R^3}$, so dass auch wird

$$B = \varepsilon e r \frac{K' + 2}{K' - 1} \frac{1}{R^3}. \tag{15$_2$}$$

Wenn nun das Feld des Lösungsmittels den Zusammenhang der Ionen in der Molekel zu lockern strebt, so ist die resultirende Kraft

$$B + A' = \frac{\varepsilon e r}{R^3} \left(\frac{K' + 2}{K' - 1} - \frac{2(K - 1)}{2K + 1} \right), \tag{16}$$

und folglich bleiben die Ionen zusammen, wenn

$$\frac{K' + 2}{K' - 1} > \frac{2(K - 1)}{2K + 1} \tag{17}$$

ist, und sie gehen aus einander, wenn das umgekehrte stattfindet, wir also

$$\frac{K' + 2}{K' - 1} < \frac{2(K - 1)}{2K + 1} \tag{18}$$

haben. In Lösungsmitteln mit hoher Dielektricitätsconstante wird immer das letztere zu erwarten sein, solche Mittel werden also ionisirend wirken.

Aus allen diesen Berechnungen, wenn sie auch der Natur der Sache nach nur sehr unsicher und problematisch sein können, ergiebt sich, dass die Verhältnisse doch recht verwickelt liegen und man über die Rolle des Lösungsmittels nur ganz allgemeine Angaben zu machen vermag. Es kommt nicht bloss dessen Dielektricität in Frage, sondern auch die des Elektrolyts, sodann der Abstand der Ionen, der Umfang der Einheiten (Hüllen oder Molekeln), innerhalb deren die Ionen sich befinden u. a. Hiernach wird man verstehen können, warum auch Widersprüche gegen die J. J. Thomson-Nernst'sche Hypothese auftreten können; es sind nicht eigentlich Widersprüche, sondern nur Abweichungen von den vorausgesetzten einfachen Verhältnissen. Letztere finden nur statt, wenn die Ionen hinreichend weit aus einander stehen, so dass auch zwischen ihnen sich eine hinlängliche Menge freies Lösungsmittel befindet.

In der That zeigt sich auch das J. J. Thomson-Nernst'sche Gesetz nur im Durchschnitt bestätigt. Ich lasse eine Tabelle folgen, die von Herrn P. Walden[1]) herrührt und zur Klarstellung dieser Verhältnisse dienen kann. Sie betrifft den Grad der Ionisirung eines und desselben Elektrolyts, Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, in verschiedenen, 50, Lösungsmitteln, bei drei Verdünnungen $10^{-3}\,\varphi = 100$, 1000, 2000 und bei der Temperatur 25° C.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 222 (1906).

Lösungsmittel		Dielektricitäts-constante bei 20° C.	α = Ionisirungs-(Dissociations)grad		
Name	Formel		$10^{-3}\varphi = 100$	$10^{-3}\varphi = 1000$	$10^{-3}\varphi = 2000$
Formamid	$HCONH_2$	84	93	98	98
Wasser	H_2O	81,7	91	98	99
Glycolsäurenitril	$HCOHCNH$	67,9	93	98	99
Aethylencyanid	$(CH_2CN)_2$	57,3—61,2	90	95	96
Nitrosodimethylin	$(CH_3)_2NNO$	53,3	—	(89)	(91)
Citraconsäureanhydrid	$CCH_3CH(CO)_2O$	39,5	82	93	94
Nitromethan	CH_3NO_2	38,2—40,4	78	92	93
Furfurol	$(CH)_3COCOH$	36,5—39,4	78	91	93
Milchsäurenitril	$CH_3CCNOHH$	37,7	—	89	91
Acetonitril	CH_3CN	35,8—36,4	74	90	92
Methylrhodanid	CH_3SCN	33,3—35,9	77	89	91
Glycol	$(CH_2OH)_2$	34,5	78	89	—
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	33,4—37,4	71	88	90
Methylalkohol	CH_3OH	32,5—34,8	73	88	90
Cyanessigsäuremethylester	$CH_2CNCOOCH_3$	28,8	69	84	87
Propionitril	C_2H_5CN	26,5—27,2	65	84	87
Aethylrhodanid	C_2H_5SCN	26,5—31,2	63	83	86
Cyanessigsäureäthylester	$CH_2CNCOOC_2H_5$	26,2—26,7	65	83	87
Benzonitril	C_6H_5CN	26,0	61	80	84
Epichlorhydrin	$O(CH_2)_2CHCl$	26?	60	81	85
Aethylaceton	$CH_3COCH_2CH_3$	25,1—26,0	—	83	87
Aethylalkohol	C_2H_5OH	21,7—27,4	54	78	82

Methylsenföl	CH_3NCS	17,9—19,7	—	ca. 77	—
Aethylsenföl	CH_3CH_2NCS	19,4—22,0	—	66	—
Propionaldehyd	CH_3CH_2COH	14,4—18,5	55	(75)	—
Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$	17,9	58	79	84
Benzaldehyd	C_6H_5COH	14,5—16,9	51	73	78
Benzylcyanid	$C_6H_5CH_2CN$	15,0—16,7	46	74	79
Acetylbromid	CH_3COBr	16,2	47	73	78
Anisaldehyd	$C_6H_4OCH_3COH$	15,5	—	76	81
Acetylchlorid	CH_3COCl	15,5	46	72	79
Salicylaldehyd	C_6H_4OHCOH	19,3 (19,2)	34	55	61
Isobuttersäureanhydrid	$((CH_3)_2CHCO)_2O$	13,6	—	ca. 66	ca. 73
Thioessigsäure	CH_3COSH	12,8—17,3	—	ca. 68	ca. 74
Benzoylessigsäureäthylester	$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	11,0—14,3	—	ca. 50	ca. 56
Malonsäuredimethylester	$CH_2(COOCH_3)_2$	10,3	—	—	41
Isoveralaldehyd	$(CH_3)_2CHCH_2COH$	10,1—11,8	—	—	—
Essigsäure	CH_3COOH	6,5	—	— (7)	— (9)
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	6,2	—	—	—
Aethylmercaptan	C_2H_5SH	8,0	—	—	—
Aldoxim	CH_3CHNOH	3,4	—	—	—
Tetranitromethan	$C(NO_2)_4$	$< 2,2$	—	—	—
Schwefelsäuredimethylester	$SO_2(OCH_3)_2$	46,5	—	91	93
Schwefelsäurediäthylester	$SO_2(OC_2H_5)_2$	ca. 30	—	84	86
Asymmetrisches Diäthylsulfit	$C_2H_5SO_3C_2H_5$	38,6	—	94	95
Salpetersäureäthylester	$C_2H_5ONO_2$	19,4—17,7	—	58 (72)	67 (78)
Symmetrisches Diäthylsulfit	$SO(OC_2H_5)_2$	16,0	—	50	61
Borsäuretrimethylester	$B(OCH_3)_3$	8,0	—	(9)	(12)

In welcher Weise der Ionisirungs-(Dissociations)grad ermittelt ist, wird noch Gegenstand weitläufiger Erörterungen sein. Dort wird auch gezeigt werden, dass gegenwärtig eine wirklich einwandfreie Methode, ihn zu bestimmen, nicht vorhanden ist. Für eine erste Uebersicht aber genügen die Zahlen, weil es nicht auf ihren Betrag, sondern auf ihren Gang ankommt. Und man sieht, dass sie im Durchschnitt in der That in diesem Gange mit dem Gange der Zahlen für die Dielektricitätsconstante übereinstimmen. Im Einzelnen sind aber erhebliche Unterschiede vorhanden. Ich weise noch darauf hin, dass die Dielektricitätsconstanten viel rascher fallen als die Ionisirungsgrade, was nach den mitgetheilten Berechnungen des Herrn Brillouin zu erwarten stand.

Herr Walden hat noch aus seinen Ermittelungen folgendes eigenartige Gesetz abgeleitet: „Falls Lösungen ein und desselben Normalelektrolyten in verschiedenen Solvenzien den gleichen Dissociationsgrad besitzen, so repräsentirt das Product aus der Dielektricitätsconstante × Cubikwurzel der Verdünnung für alle diese Lösungen praktisch einen constanten Wert." Wir hätten hiernach

$$19)\qquad \frac{K}{K_1} = \frac{\sqrt[3]{\varphi_1}}{\sqrt[3]{\varphi}},\ \text{wenn}\ \alpha = \alpha_1$$

und

$$20)\qquad K\sqrt[3]{\varphi} = K_1\sqrt[3]{\varphi_1} = K_2\sqrt[3]{\varphi_2} = \cdots,\ \text{wenn}\ \alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \cdots$$

Folgende Tabellen sollen eine Bestätigung dieses Gesetzes enthalten:

Elektrolyt	K	$10^{-3}\varphi$	$K\sqrt[3]{\varphi}$
	$\alpha = 0{,}47$		
CH_3OH	32,5	8	65
C_2H_5OH	21,7	50	80
CH_3COBr	16,2	100	75
C_6H_5COH	16,9	64	78
CH_3CN	35,8	10	77
	$\alpha = 0{,}66$		
CH_3NO_2	40	28	122
CH_3CN	35,8	40	123
C_2H_5OH	21,7	256	139
$C_6H_5CH_2CN$	16,7	400	123
$C_6H_4OCH_3COH$	15,5	400	114
	$\alpha = 0{,}83$		
H_2O	82	32	254
CH_3NO_2	40	200	234
$(CH)_3COCOH$	39	200	230
CH_3CN	36	320	245
CH_3SCN	36	270	233

Elektrolyt	K	$10^{-8}\varphi$	$K\sqrt[3]{\varphi}$
CH_3OH	32,5	400	240
C_2H_5CN	27,2	800	253
$CH_3COCH_2COCH_3$	26,0	1000	260
$(CH_3CO)_2O$	17,9	2000	226
$C_6H_5CH_2CN$	16,7	3200	246
$C_6H_4OCH_3COH$	15,5	3100	226
C_6H_5COH	14,5	4100	232
$\alpha = 0{,}91$			
H_2O	82	110	383
$(CH)_3COCOH$	39	800	365
CH_3NO_2	40	800	371
CH_3CN	36	1000	358
CH_3OH	32,5	2000	365

Und sie bewahrheiten in der That Herrn Walden's Behauptung.

Auch andere Eigenschaften der Lösungsmittel hat man mit ihrer ionisirenden Kraft zusammengestellt, so insbesondere die Höhe der Verdampfungswärme, Viscosität, capillar gehobene Molekelnzahl u. s. f. Aber die so vielfach vermeintlich gefundene Parallelität ist eine nur sehr oberflächliche, jedenfalls nicht entfernt mit derjenigen zu vergleichen, die zwischen Dielektricität und ionisirender Kraft vorhanden ist, wenngleich auch hier noch sehr vieles, wie wir gesehen haben, zweifelhaft und unsicher ist.

Herr Brühl[1]), der diesem Gegenstande grosse Aufmerksamkeit gewidmet hat, gelangt zu dem gleichen Resultat, welches noch dadurch an Bedeutung gewinnt, dass auch die Natur des zu ionisirenden Stoffes in Betracht kommt. Der Genannte führt in dieser Beziehung an, dass Ameisensäure ein vorzügliches Ionisirungsmittel für Salze ist, dass es dagegen Salzsäure und Trichloressigsäure nicht nur nicht ionisirt, sondern anscheinend sogar associirt.

Herr Tolloczko[2]) theilt mit, dass in Antimonchlorür, $SbCl_3$, eine Reihe organischer Stoffe zwar gelöst, aber nicht dissociirt werden, so Xylol, Anthracen, Diphenylmethan, Acetophenon, Benzophenon, dagegen KBr und KCl nicht nur gelöst, sondern auch sich stark dissociirt zeigen. Nach anderen Untersuchungen soll flüssiges Ammoniak, welches im Allgemeinen ein vorzüglicher Ionisator ist, gewisse Stoffe, wie KJ, $NaNO_3$, nur in sehr hohen Verdünnungen ionisiren, sonst sogar associiren. Und ähnlicher Beispiele kennt man noch eine ziemliche Anzahl.

In chemischer Beziehung bemerkt Herr Brühl, dass für die ionisirende Kraft „vornehmlich disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwerthiger Atome in Betracht kommen, so z. B. des Sauerstoffs im

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 3 ff. (1899). — [2]) Ibid. 30, 705 (1899).

Wasser, des Stickstoffs im flüssigen Ammoniak und in den Cyanverbindungen usw." „Nur solche Media können gute Dielektrica und Dissociatoren sein, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen." Es sollen also die Ionen sich auch mit Molekeln des Lösungsmittels associiren können.

Die Lösungsmittel sind übrigens auch selbst zum Theil Elektrolyte, wenn auch im Allgemeinen nur sehr schwache. Darauf komme ich noch zurück.

Von Interesse ist noch eine Betrachtung, die von den Herren Drude und Nernst[1]) herrührt und Erwähnung finden muss. Sind nämlich die Ionen geladen, so müssen sie in ihrer Umgebung eine Elektrostriction hervorrufen, wodurch sich die Dichte der Lösung ändert. Die Genannten berechnen diese Elektrostriction nach der einfachen Maxwell'schen Theorie (Bd. 3, 1, Abschnitt 91). Sei F die elektrische Feldstärke innerhalb der Lösung bezogen auf Volumeneinheit, dann wird die Energie $\frac{KF^2}{8\pi}$. Bedeuten ferner p, p' den Druck in der Lösung vor und nach der Elektrisirung, so erfordert eine Compression der Volumeneinheit der Lösung um den Betrag dv vor der Elektrisirung die Arbeit $p\,dv$, nach derselben die $p'dv$, die Differenz $p\,dv - p'dv$ muss der Aenderung gleich sein, die die elektrische Energie der Volumeneinheit durch die Compression erfährt, indem wir andere Energieänderungen ausschliessen. Also haben wir

$$21)\qquad (p - p')\,dv = -\frac{1}{8\pi}\frac{\partial (KF^2)}{\partial v}\,dv,$$

und indem wir die sonst durch die Druckänderung von p zu p' eintretende Compression der Volumeneinheit mit Δv und den cubischen Compressionscoëfficienten der Lösung mit β bezeichnen, so dass wird $\beta \Delta v = p - p'$, erhalten wir für die Volumeneinheit

$$22)\qquad \Delta v = -\frac{1}{8\pi\beta}\frac{\partial (KF^2)}{\partial v}$$

und für die ganze Lösung

$$23)\qquad \Delta V = -\frac{1}{8\pi}\iiint \frac{1}{\beta}\frac{\partial (KF^2)}{\partial v}\,d\tau,$$

wo $d\tau$ ein Raumelement der Lösung festsetzt. Es beziehe sich F auf die elektrische Kraft eines positiven Ion, F' auf die eines negativen Ion, die entsprechenden ΔV seien $\Delta V^{\cdot}$ und $\Delta V'$. Haben wir dann in der Raumeinheit N Molekeln des Elektrolyts aufgelöst und beträgt der Ionisirungs-(Dissociations)grad α, so dass $N\alpha$ positive und ebenso viele negative Ionen vorhanden sind — ein binäres Elektrolyt voraus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 79 (1894).



gesetzt —, so bekommen wir hiernach als gesammte Volumenänderung in Folge der Elektrostriction

24) $$N\alpha(\varDelta V^{\cdot} + \varDelta V') = -\frac{N\alpha}{8\pi}\iiint\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial(KF^{\cdot 2})}{\partial v} + \frac{\partial(KF'^{2})}{\partial v}\right)d\tau.$$

So wäre, wenn der Radius eines kugelförmig gedachten Ions R und die Ladung absolut e beträgt im Abstande r

25) $$F^{\cdot} = \frac{\varepsilon}{K}\frac{e}{r^2}, \quad F' = -\frac{\varepsilon}{K}\frac{e}{r^2},$$

und da die Ionen sehr klein sind, mit hinreichender Annäherung

26) $$N\alpha(\varDelta V^{\cdot} + \varDelta V') = \frac{\varepsilon^2 e^2}{2\beta}\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial v}\left(\frac{1}{R^{\cdot}} + \frac{1}{R'}\right)N\alpha.$$

Für vollständige Ionisirung, Dissociation, $\alpha = 1$, wäre die gesammte Elektrostriction proportional N, d. h. der Concentration.

„Es scheint nun in der That," bemerken die Genannten, „als ob in der Dichte der Salzlösungen der Einfluss der Elektrostriction zu erkennen sei." Zieht man nämlich bei wässerigen Salzlösungen, um das Volumen der gelösten Substanz zu erhalten, vom beobachteten Volumen der Lösung das Volumen des nicht comprimirt angenommenen Lösungsmittels ab, so findet man ausnahmslos zu kleine, mitunter sogar negative Zahlen, während bei Nichtelektrolyten im Allgemeinen zutreffende Zahlen ermittelt werden. Hieraus wird geschlossen, dass bei jenen Lösungen das Volumen des Wassers thatsächlich kleiner ist als angenommen wurde, und diese Verkleinerung wird auf Rechnung der Elektrostriction gesetzt, da die Salze Elektrolyte sind. Eine Vergrösserung der Dissociation bringt eine Vergrösserung der Elektrostriction mit sich, also eine Verkleinerung des in der angegebenen Weise berechneten Volumens des Elektrolyts. Die Herren Drude und Nernst beziehen alles auf das Molecularvolumen. Dieses nähme also für Elektrolyte mit steigender Dissociation scheinbar ab, „vorausgesetzt, dass durch die Dissociation des Salzes an sich sein Molecularvolumen nicht geändert wird, oder dass, mit anderen Worten, das Molecularvolumen der nicht dissociirten Molecüle gleich der Summe der Molecularvolumina der freien Ionen ist. Wie genau diese Voraussetzung zutrifft, wissen wir nicht, aber nach allen Analogien ist zu schliessen, dass sie mit ziemlicher Annäherung zutrifft, da doch das Molecularvolumen eine ausgesprochen additive Eigenschaft ist". Eigentlich ist auch noch vorausgesetzt, dass andere Kräfte als elektrische zwischen Elektrolyt und Lösungsmittel nicht wirken, und nicht etwa durch solche Kräfte eine Verdichtung des Lösungsmittels herbeigeführt wird, wie wir das in manchen Fällen auch bei Nichtelektrolyten sehen. Eines der von den Genannten angeführten Beispiele ist folgendes: Natriumacetat, völlig in Wasser dissociirt, zeigt das scheinbare Molecularvolumen 40,0, das ihm im freien Zustande zukommende Molecularvolumen beträgt 49,5. Die

Differenz ist 9,5 und auf Elektrostriction des Wassers gesetzt. Sie berechnen diese Elektrostriction noch für mehrere andere Elektrolyte und kommen zum Schluss, „dass für die Elektrostriction pro g-Molekel eines binären, aus zwei einwerthigen Ionen bestehenden Elektrolyts sich in einer Anzahl Fälle nahe (etwa bis auf die Beobachtungsfehler) gleiche Zahlen (8 bis 11 ccm pro Liter) ergeben haben". Wegen der weiteren Untersuchungen und Folgerungen darf auf die Originalarbeit verwiesen werden.

b) Leitfähigkeit der Elektrolyte.

In diesem Unterabschnitte soll zunächst einiges experimentelle Material zusammengestellt werden, auf das ich mich später berufen kann.

Nach früheren Annahmen sollen elektrolytische Leitung zeigen alle Säuren, Basen und Salze, welche 1. durch besondere Bereitwilligkeit zu chemischen Reactionen, 2. durch eine besondere Schnelligkeit, mit der diese an ihnen verlaufen, ausgezeichnet sind, wobei 3. diese Reactionen nicht zwischen beliebigen Elementen der Stoffe, sondern zwischen besonderen Bestandtheilen oder Spaltungsstücken, etwa den Ionen, erfolgen [1]). Demnach sind [2]) starke Elektrolyte alle Säuren und Basen, welche als Kationen irgend ein Alkalimetall (Cs, Rb, K, Na, Li) oder als Anionen einen der Säurereste (NO_3, ClO_3, ClO_4) enthalten. Ferner die löslichen Combinationen von folgenden Kationen und Anionen:

$$NH_4^{\cdot},\ Ba^{\cdot},\ Sr^{\cdot\cdot},\ Ca^{\cdot\cdot},\ Mg^{\cdot\cdot},\ Mn^{\cdot\cdot},\ Zn^{\cdot\cdot},\ Fe^{\cdot\cdot},\ Co^{\cdot\cdot},\ Ni^{\cdot\cdot},\ Pb^{\cdot\cdot},\ H^{\cdot},\ Hg_2^{\cdot\cdot},\ Ag^{\cdot}$$

mit

$$NO_3',\ F',\ Cl',\ Br',\ J',\ SO_4'',\ S_2O_6'',\ CrO_4'',\ Cr_2O_7'',\ CCl_3COO'.$$

Schwache Elektrolyte sind die organischen Carbonsäuren, Phenole, Ammoniak, die primär bis tertiär substituirten Aminbasen, sowie die besonderen Neutralsalze

$$CdCl_2,\ CdBr_2,\ CdJ_2,\ HgCl_2,\ Hg(CN)_2,\ Fe(CNS)_3,\ FeF_3,\ Fe\,(acet)_3$$

und die schwachen organischen Säuren

$$H_2S,\ HCN,\ H_3BO_3,\ H_3PO_2,\ H_3PO_3,\ H_3PO_4,\ H_2CO_3,\ H_2SO_3,\ H_2SeO_3,\ HNO_2,\ HClO,\ HJO_3,\ HJO_4.$$

Wasser, welches basische und saure Eigenschaften vereinigt, gehört gleichfalls zu den Elektrolyten, und zwar mit H_2S, HCN, H_3BO_3, H_2CO_3 u. s. f. zu den allerschwächsten.

Die obige Zusammenstellung ist keineswegs vollständig; wir werden sehen, dass es noch eine Menge Elektrolyte giebt, die im obigen Schema nicht enthalten sind. Ueberhaupt greift die Einsicht mehr und mehr

---

[1]) Nach Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, S. 51 (1901). — [2]) Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation 1903.



Platz, dass alle zusammengesetzten Körper elektrolytisch leiten oder unter gegebenen Umständen (z. B. bei genügend hoher Temperatur) zu leiten vermögen. Sollen doch sogar auch einfache Körper Elektrolyte sein (S. 500). Ferner wandelt sich auch das Charakteristcum „stark", „schwach" nach den Umständen, z. B., ob der Stoff frei ist oder sich in Lösung und in welchem Lösungsmittel befindet. Das obige bezieht sich wesentlich auf Lösung in Wasser. Darauf komme ich noch zurück. Hier gehe ich erst auf Einzelheiten ein.

Die Elektrolyte können fest, flüssig, gasförmig oder gelöst sein. Die Leitung der Gase wird an anderer Stelle behandelt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Leitfähigkeit $\varkappa$ der meisten festen Elektrolyte sehr geringfügig. So beträgt, in $Ohm^{-1} \times cm^{-1} \times 10^{-14}$ ausgedrückt, für

	Quarz	Glimmer	Kalkspath	Alaun	Gyps	Schwerspath
$\varkappa$	0,01 bis 2,6	0,05	0,04 bis 0,2	0,2	0,5	0,5

Zum Vergleichen sei bemerkt, dass Quecksilber in gleichem Maasse die Leitungsfähigkeit $\varkappa = 1{,}063 \times 10^{+4}$ hat.

Für Steinsalz, Flussspath, Topas und Bergkrystall senkrecht zur optischen Axe soll $\varkappa$ noch viel geringer sein, kaum 10^{-18} betragen. Dabei wird angegeben, was hervorzuheben ist, dass Bergkrystall parallel zur Axe die Leitfähigkeit 10^{-8} hat, während Kalkspath umgekehrt parallel zur Axe geringere Leitung zeigen soll ($0{,}04 \times 10^{-14}$) als senkrecht zu ihr ($0{,}2 \times 10^{-14}$). Bei Krystallen hängt also die Leitfähigkeit, wie ja zu erwarten, von der Stromrichtung ab. Auffallend hoch ist das Leitvermögen des Cobaltsesquioxyds, Co_2O_3, nämlich 0,01 etwa bei 18° C. Auch Achat leitet nicht übermässig schlecht, mit $\varkappa = 10^{-5}$ etwa.

Glas verschiedener Zusammensetzung ist viel und oft untersucht worden. Ich theile hier eine Tabelle (S. 526) mit, die von Herrn Denizot[1]) stammt, der selbst viele Bestimmungen ausgeführt hat.

Die Leitfähigkeiten gehen also von 3×10^{-8} bis etwa 3×10^{-16}, je nach der Zusammensetzung. Insbesondere scheinen Bleigläser schlecht zu leiten, während ein Zusatz von Baryum (und wohl auch Magnesium) die Leitung verbessert.

Ganz reines Wasser, von dem Herr F. Kohlrausch[2]) meint, dass es bisher (1898) wohl erst einmal hergestellt worden sei, hat bei 18° C. eine Leitfähigkeit von etwa 4×10^{-8}, sie „ist also fast 20 mal kleiner als diejenige des besten mit der Luft in Contact befindlichen Wassers".

Der gleichen Grössenordnung scheint die Leitfähigkeit der meisten anderen Ionisirungsmittel (Lösungsmittel) zu sein, nämlich zwischen 10^{-6} und 10^{-9} zu liegen.

---

[1]) Dissertation, Posen 1897. — [2]) F. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 115 (1898).

Beobachter	Zusammensetzung der Gläser											Specifischer Widerstand	Specifische Leitfähigkeit
	Na_2O	K_2O	PbO	BaO	CaO	ZnO	MgO	Al_2O_3, Mn_2O_3, As_2O_5, B_2O_3, Fe_2O_3	SiO_2	Dichte	Temperatur	bezogen auf Quecksilber	
Beetz 1874	9,48	3,6	—	—	16,0	—	—	2,77	67,80	2,544	223°	$3,64 . 10^{11}$	$0,275 . 10^{-11}$
„	8,68	6,53	—	—	12,55	—	—	4,22	68,02	2,540	222,5°	$1,04 . 10^{11}$	$0,962 . 10^{-11}$
„	—	4,0	67,5	—	—	—	—	—	vorh.	4,701	220°	$1,51 . 10^{12}$	$0,662 . 10^{-12}$
Th. Gray 1881	6,92	7,92	—	—	8,48	—	0,36	0,70	75,65	2,587	193°	$3,27 . 10^{7}$	$0,305 . 10^{-7}$
„	—	13,28	31,01	—	0,35	—	0,06	0,67	55,18	3,172	200°	$1,28 . 10^{11}$	$0,784 . 10^{-11}$
Th. & And. Gray & Dobbie 1884 .	5,933	7,899	21,423	—	2,622	—	0,288	3,357	58,85	2,829	100°	$9,04 . 10^{11}$	$0,111 . 10^{-11}$
„ .	2,157	7,598	40,557	—	0,250	—	0,144	1,750	47,544	3,141	100°	$8,93 . 10^{13}$	$0,112 . 10^{-13}$
Fousserau 1882	Böhmisches Glas									2,431	50°	$3,18 . 10^{11}$	$0,315 . 10^{-11}$
„	Gewöhnliches Natron-Kalkglas mit wenig Kalk									2,539	50°	$2,54 . 10^{12}$	$0,394 . 10^{-12}$
„	Bleiglas									2,933	50°	$3,64 . 10^{15}$	$0,275 . 10^{-15}$
„	„									—	105°	$1,23 . 10^{13}$	$0,811 . 10^{-13}$
Warburg & Tegetmeier 1888 .	Glasplatte									—	224°	$1,70 . 10^{11}$	$0,588 . 10^{-11}$
Denizot 1897 I.	17,0	—	—	—	—	12,0	—	0,46	70,54	2,58	220°	$1,74 . 10^{10}$	$0,574 . 10^{-10}$
„ VI.	6,0	16,0	2,9	—	4,5	—	—	2,98	67,62	2,53	220°	$2,41 . 10^{13}$	$0,416 . 10^{-13}$
„ VII.	5,0	15,0	—	10,0	—	2,0	—	3,28	64,72	2,61	220°	$2,47 . 10^{13}$	$0,405 . 10^{-13}$
„ XI.	4,5	8,0	36,0	3,0	—	—	—	0,3	48,2	3,30	220°	$3,70 . 10^{14}$	$0,270 . 10^{-14}$

Wegen des Interesses, das der Gegenstand beanspruchen darf, stelle ich eine Reihe von Zahlen zusammen, die von verschiedenen Autoren ermittelt und zum grossen Theil einer Abhandlung des Herrn Walden[1]) entnommen sind, woselbst sich auch die sehr reiche Literatur verzeichnet findet:

Substanz	Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^5$		
	0° C.	18° C.	25° C.
Salpetersäure	1525	—	—
Reine Schwefelsäure	—	800	—
Rauchende Schwefelsäure	—	1900	—
Feste Schwefelsäure	—	2	—
Acetamid	—	—	29 bei 81° C.
Antimonchlorid	—	—	12 „ 80° C.
Formamid	—	—	5
Aethylaceton	—	—	1,6
Ameisensäure	—	—	1,5
Benzonitril	—	—	0,331
Furfurol	—	—	0,26
Aethylrhodanid	—	—	0,26
Acetylbromid	—	—	0,238
Thioessigsäure	—	—	0,200
Methylrhodanid	—	—	0,146
Methylalkohol	—	—	0,145
Acetaldehyd	0,012	—	—
Essigsäureanhydrid	—	—	0,118
Acetylchlorid	—	—	0,0953
Propionaldehyd	—	—	0,0849
Nitromethan	—	—	0,0544
Aethylsenföl	—	—	0,0465
Schwefelsäuredimethylester	—	—	0,0343
Methylsenföl	—	—	0,033
Aceton	–	—	0,0227
Aethylalkohol	0,0149	—	0,0198
Salicylaldehyd	0,0100	—	0,0164
Arsentrichlorid	—	—	0,012
Ammoniak	—	—	0,012 bei — 79°
Schwefeldioxyd	0,009	—	—
Wasser	0,0012	0,0036	0,0054
Chlorwasserstoff	—	—	0,02 bei — 90° ?
Bromwasserstoff	—	—	0,005 „ — 80° ?
Jodwasserstoff	—	—	0,02 „ — 40° ?
Schwefelwasserstoff	—	—	0,01 „ — 70° ?
Aethylsulfocyanat	—	0,48	0,48
Methylsulfocyanat	—	0,738	0,738
Amylsulfocyanat	—	1,47	1,47
Aethylsenföl	—	< 0	< 0,036
Allylsenföl	—	—	< 0,0043

Ein Zusatz von SO_3 zur Schwefelsäure vermehrt erst die Leitfähigkeit dieser Säure bis zu 27×10^{-7}, um sie dann wieder zu verringern. Schwefelsäure und Salpetersäure leiten hiernach bei Weitem am besten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 103 ff. (1903).

Mit wachsender Temperatur steigt die Leitfähigkeit der reinen Elektrolyte nicht unerheblich, und zwar vielfach rascher als die Temperatur anwächst. Folgende Zusammenstellung enthält die von den Herren F. Kohlrausch und Heydweiller[1]) für reines Wasser bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen und berechneten Leitfähigkeiten. Die berechneten Zahlen sind aus einer Formel

$$10^8 \varkappa = 25{,}3 \,.\, 10^{-\left(\frac{150}{\vartheta}\right)^2} (\vartheta - 230{,}5)$$

abgeleitet, über deren theoretische Begründung später zu sprechen sein wird. Die letzte Spalte der Zusammenstellung giebt die Abweichungen zwischen den unmittelbar erhaltenen und den berechneten Ergebnissen. Diese Abweichungen sind offenbar sehr klein, wenn sie auch systematisch verlaufen:

$\vartheta - 273$ °C.	$10^8 \varkappa$ beobachtet	$10^8 \varkappa$ berechnet	Differenz
— 2	1,00	0,96	+ 0,04
0	1,15	1,11	+ 0,04
+ 2	1,33	1,29	+ 0,04
4	1,52	1,48	+ 0,04
10	2,23	2,21	+ 0,02
18	3,61	3,61	0,00
26	5,67	5,62	— 0,05
34	8,33	8,43	— 0,1
42	12,1	12,2	— 0,1
50	16,9	17,2	— 0,3

Nach der Formel wäre $\varkappa = 0$ für $\vartheta = 230{,}5$, also bei $-42{,}5^0$ C. und unendlich gross bei $\vartheta = \infty$. Dazwischen können, wie die Gleichung

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta} = \frac{1\,024\,700}{\vartheta^3} + \frac{1}{\vartheta - 230{,}5}$$

lehrt, weder Maxima noch Minima liegen, denn die Beziehung

$$\vartheta^3 + 1\,024\,700\,\vartheta - 230{,}5 \times 1\,024\,700 = 0$$

ist durch Werthe für ϑ, die grösser sind als 230,5, nicht erfüllbar. Also würde nach der Formel die Leitfähigkeit das Wasser mit wachsender Temperatur stetig nur steigen, und zwar zuerst rascher als diese wächst und dann ihr immer mehr proportional, ein Gang, den wir auch bei anderen Elektrolyten finden werden. Für die Siedetemperatur $\vartheta = 373$ wäre nach der Formel $10^8 \times \varkappa$ schon fast 2500. Die Coëfficienten in der Formel werden sicher Functionen des Druckes sein, unter dem das Wasser steht, und es ist auch nicht anzunehmen, dass

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 317 (1894).

unter allen Drucken die Abhängigkeit von der Temperatur die gleiche sein wird. Denn unter seinem kritischen Druck (197. Atmosphären) geht das Wasser mit steigender Temperatur (bei $\vartheta = 637$) stetig in den Gaszustand über, Gase aber leiten die Elektricität ausserordentlich wenig, es kann also die Leitfähigkeit des Wassers nicht mit wachsender Temperatur ständig ansteigen. Von diesen Verhältnissen wird später mehr zu sagen sein.

Für flüssiges Ammoniak hat Herr Frenzel[1]) Untersuchungen im Temperaturintervall — 79,3° bis — 39,5° C. ausgeführt. Eine der Reihen zusammengehöriger Zahlen lautet:

τ^0 C. . . .	−79,3	−69,3	−62,3	−58,3	−53,8	−48,5	−43,0	−39,5
$10^{+7}\varkappa$ . .	1,33	1,61	1,86	2,00	2,15	2,35	2,57	2,70
$\frac{1}{\varkappa_{-60}}\left(\frac{d\varkappa}{d\tau}\right)_{-60}$		0,14	0,018	0,017	0,017	0,019	0,020	0,019

woraus sich im Durchschnitt $\frac{1}{\varkappa_{-60}}\left(\frac{d\varkappa}{d\tau}\right)_{-60} = 0,018$ ergiebt. Aus anderen Reihen folgte 0,023 bezw. 0,019, das Mittel giebt 0,019, also

$$\varkappa = \varkappa_{-60}(1 + 0,019\,\tau).$$

Die Herren Kohlrausch und Heydweiller heben noch hervor, dass im Gange der Leitfähigkeit des Wassers weder bei 0° C. noch bei 4° C. irgend eine Besonderheit auftritt, dieser Gang führt also stetig durch den Schmelzpunkt und durch den Zustand grösster Dichte des Wassers hindurch. Der geringe Einfluss des Ueberganges aus dem starren in den flüssigen Zustand und umgekehrt aus dem flüssigen in den starren auf die Leitfähigkeit findet sich auch bei anderen Elektrolyten.

Für diese mögen folgende Zahlen als Beispiel für den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur dienen[2]):

Temperatur	Leitfähigkeit					
° C.	AgCl	AgBr	AgJ	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	CdJ_2
100	—	—	0,000 016	—	—	—
150	—	0,000 07	0,28	—	—	—
200	0,000 06	0,000 44	1,23	—	—	—
250	0,000 37	0,002 6	1,47	0,000 026	—	—
300	0,001 6	0,012	1,60	0,001 86*	—	0,0055
350	0,007 9	0,050	1,72	0,008 8	0,021	0,0185
400	0,035	0,33	1,85	0,026 0	0,043*	0,244*
420	—	1,0*	—	—	—	—
450	0,12	2,2	2,00	0,057 0	0,090	0,390
500	1,72*	2,8	—	0,104	—	—
550	4,00	3,0	2,04*	0,180	—	—
600	4,15	3,1	2,13	0,279	—	—
650	4,40	—	2,22	0,354	—	—
700	—	—	2,38	0,460	—	—

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 487 (1899). — [2]) Entnommen aus Winkelmann's Handb. d. Physik 4 [2], 449 ff. (1905).

Die Zahlen bestätigen die betreffende Angabe, die mit einem Sternchen bezeichneten geben die Leitfähigkeit beim Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen, geschmolzenen. In vielen Fällen geschieht dieser Uebergang anscheinend stetig, so bei AgJ, CdJ_2, $CuCl$, $CdBr_2$, $ZnBr_2$ u. a. Doch ist in einigen Fällen auch ein plötzlicher Uebergang wohl angezeigt, wie bei $AgCl$. Und namentlich fällt auf, dass unmittelbar nach dem Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen vielfach die Leitfähigkeit besonders rasch ansteigt, um nachher vielleicht einen gemässigteren Gang einzuschlagen. Das lehren einige der obigen Reihen, sodann noch folgende Angaben für $CuCl$:

Temp.	140	160	180	200	220	240	260	280	300° C.
$\varkappa$ . .	0,0009	0,0016	0,0030	0,0071	0,015	0,025	0,040	0,070	0,14

Temp.	320	340	360	380	400	420	440	460	470	480	490° C.
$\varkappa$ . .	0,17	0,18	0,19	1,19	0.20	0,20	0,20*	0.21	0,27	0,32	0,37

die freilich, wie auch die Zahlen für $ZnCl_2$, auf ein später eintretendes langsameres Ansteigen der Leitfähigheit mit der Temperatur nicht hindeuten. Bei AgJ ist der Gang der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur besonders regelmässig.

Trägt man die Temperaturen als Abscissen die Leitfähigkeiten als Ordinaten auf, deren Enden man verbindet, so steigt die Curve bis 200° C. sehr rasch an, um dann nur allmählich, bald — etwa von 250° ab — fast proportional der Temperatur in die Höhe zu gehen. Aehnlich übrigens verläuft die Curve für $ZnCl_2$ und noch für andere Substanzen, was also dem Verhalten bei Wasser entspricht, während sie für $CuCl$ erst rasch ansteigt, dann sich lange auf fast gleicher Höhe hält und zuletzt sich wieder schnell erhebt. Da Gase bei gewöhnlichen Drücken so gut wie gar nicht leiten, die flüssigen Stoffe sich aber mit wachsender Temperatur dem Gaszustande mehr und mehr nähern, kann man wohl — wie bei Wasser schon hervorgehoben — mit Recht vermuthen, dass die Leitfähigkeit der Elektrolyte nicht unausgesetzt mit wachsender Temperatur auch ansteigt, sondern dass sie ein Maximum erreicht, um dann wieder zu sinken. Für reine Elektrolyte sind mir entsprechende bestimmte Beobachtungen nicht bekannt, doch scheinen die Reihen für $AgCl$ und $AgBr$ einen solchen Gang anzudeuten, der sich auch in den Ermittelungen für $SnCl_2$ verräth. Wir werden später sehen, dass für Elektrolyte in Lösung dieser Gang erwiesen ist.

Für Glas hat Herr Denizot[1]) an neun Sorten verschiedener Zusammensetzung Untersuchungen im Temperaturintervall von 220 bis 250° C. angestellt. Selbst in diesem, nicht eben umfangreichen Gebiete zeigt sich, wie rasch die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur anwächst, bei 245° ist der absolute Anstieg für 1° C. durchschnittlich schon

[1]) Dissertation. Posen 1897.

zwei- bis dreimal, in einzelnen Fällen sogar bis siebenmal grösser als bei 225° C. Für die schon namhaft gemachten Gläser I, VI, VII, XI beträgt er

	225°	235°	245°	
Glas I	307	399	720	$\times 10^{-14}$
„ VI	315	639	1020	$\times 10^{-16}$
„ VII	319	456	880	$\times 10^{-17}$
„ XI	202	331	557	$\times 10^{-18}$

Bei dem noch besonders hervorgehobenen Glase IX, welches sich übrigens vom Glase XI wesentlich nur durch einen Gehalt von 3,0 Proc. BaO und einen um 12 Proc. geringeren Gehalt an PbO unterschied, waren die entsprechenden Zahlen

$$110 \qquad 273 \qquad 797 \times 10^{-17}.$$

Im Ganzen ist über die Leitfähigkeit der reinen Elektrolyte, wegen der grossen Schwierigkeit der Untersuchungen nicht viel bekannt, namentlich hat man allgemeinere Beziehungen zur Temperatur und chemischen Constitution noch nicht ermitteln können. In ersterer Hinsicht glaubt Herr Reynolds[1]) für Gemenge von (9 Molekeln) ZnO_2 mit (1 Mol.) Oxyden von Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Se, Y. Ni, U u. s. f. als Formel empfehlen zu können:

$$1000\,\varkappa = a^{\frac{\vartheta - b - 273}{100}},$$

woselbst a und b für jedes Gemenge charakteristische Constanten sind. Er findet

für Beimengungen von	BaO	SrO	Al_2O_3	CaO	La_2O_3	SiO_2
a	1,34	1,55	1,43	1,97	1,79	1,95
b	850	820	850	660	670	700

Die Constanten stimmen für die drei ersten Stoffe und ebenso, nahezu, für die drei letzten überein, was aber mit Bezug auf die Rolle der Stoffe als Gemengtheil zu einem anderen Stoffe zu deuten ist. Wenn übrigens ein solches Temperaturgesetz für Gemenge besteht, so sollte es auch für reine Stoffe Geltung haben. Aber es lässt sich übersehen, dass es für diese nur vereinzelte Anwendung finden könnte.

Ausserordentlich reichhaltig ist das Material hinsichtlich der Leitfähigkeit gelöster Stoffe. Dabei sind die Ergebnisse nach den Mitteln zu ordnen, innerhalb deren die Lösung erfolgt ist. Eine Zusammenstellung für wässerige Lösungen findet der Leser in dem Werke von F. Kohlrausch und Holborn: „Das Leitvermögen der Elektrolyte

[1]) Dissertation. Göttingen 1902.



insbesondere der Lösungen", auf das zu verweisen ist. Hier kann es sich nur um Einzelheiten handeln.

Im Allgemeinen nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Concentration erst zu, dann wieder ab. Wenn das letztere bei vielen Elektrolyten noch nicht nachgewiesen ist, so liegt das daran, dass die Lösungen nicht zu genügend hoher Concentration haben gebracht werden können. Ein Gang wie der vorbezeichnete ist auch zu erwarten, weil die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Lösung durchschnittlich viel bedeutender ist als die dieser Elektrolyte im freien Zustande. In gewissen Fällen geht die Curve der Leitfähigkeit als Function der Concentration mehrmals auf und nieder. So hat sie für Lösungen von Schwefelsäure in Wasser zwei Maxima und zwei Minima. Ich führe je zwei typische Beispiele für diese beiden Fälle bei wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, alles bei 18° C. und nach den Bestimmungen von F. Kohlrausch an, wobei ich einiges hinzufüge, dessen ich später noch bedarf.

1. Wässerige Lösungen von Säuren.

Gewichtsprocente in 100 Thln. Lösung	Essigsäure, $C_2H_4O_2$				Schwefelsäure, H_2SO_4			
	Gramm-äquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$	Gramm-äquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$
0,3	0,050	3,18	6,36	—	—	—	—	—
1	0,167	5,84	3,50	—	—	—	—	—
5	0,838	12,25	1,464	0,0163	1,053	2085	198,0	0,0121
10	1,688	15,26	0,904	0,0169	2,176	3915	179,9	0,0128
15	2,547	16,19	0,636	0,0174	3,376	5432	160,9	0,0136
20	3,417	16,05	0,470	0,0179	4,655	6527	140,2	0,0145
25	4,300	15,20	0,3535	0,0182	6,019	7171	119,2	0,0154
30	5,194	14,01	0,2698	0,0186	7,468	7388	98,9	0,0162
35	6,089	12,51	0,2055	0,0191	9,011	7243	80,4	0,0170
40	6,994	10,81	0,1546	0,0196	10,649	6800	63,8	0,0178
45	7,908	9,06	0,1146	0,0194	12,396	6164	49,7	0,0186
50	8,829	7,40	0,0838	0,0194	14,258	5405	37,9	0,0193
55	9,739	5,89	0,0619	0,0200	16,248	4576	28,16	0,0201
60	10,66	4,56	0,0428	0,0206	18,375	3726	20,27	0,0213
65	11,56	3,38	0,0292	0,0209	20,177	2905	14,40	0,0230
70	12,46	2,35	0,0189	0,0210	23,047	2157	9,36	0,0256
75	13,36	1,46	0,0109	0,0210	25,592	1522	5,95	0,0291
80	14,25	0,81	0,0057	0,0210	28,25	1105	3,91	0,0349
85	—	—	—	—	30,90	980	3,172	0,0365
90	—	—	—	—	33,34	1075	3,224	0,0320
92	—	—	—	—	34,26	1102	3,220	0,0295
93	—	—	—	—	34,71	1096	3,160	0,0285
94	—	—	—	—	35,15	1071	3,049	0,0280
95	—	—	—	—	35,58	1025	2,881	0,0279
96	—	—	—	—	35,99	944	2,624	0,0280
97	—	—	—	—	36,38	800	2,199	0,0286
99,5	17,41	0,0004	0,000023	—	37,20	85	0,228	0,0400

2. Wässerige Lösungen von Basen.

Gewichtsprozente in 100 Thln. Lösung	Natronlauge, NaOH				Ammoniak, NH_3			
	Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{22}$	Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{22}$
0,1	—	—	—	—	0,059	2,51	4,25	0,0246
0,4	—	—	—	—	0,234	4,92	2,103	—
0,8	—	—	—	—	0,467	6,57	1,408	0,0231
1,6	—	—	—	—	0,983	8,67	0,929	0,0238
2,5	0,641	1087	169,6	0,0194	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	2,307	10,95	0,475	0,0250
5,0	1,319	1969	149,3	0,0201	—	—	—	—
8,0	—	—	—	—	4,55	10,38	0,228	0,0262
10	2,779	3124	112,4	0,0217	—	—	—	—
15	4,381	3463	79,0	0,0249	—	—	—	—
16,2	—	—	—	—	8,87	6,32	0,0713	0,0301
20	6,122	3270	53,4	0,0299	—	—	—	—
25	8,002	2717	34,0	0,0368	—	—	—	—
30	10,015	2022	20,18	0,0450	—	—	—	—
30,5	—	—	—	—	16,01	1,93	0,0121	—
35	12,150	1507	12,40	0,0551	—	—	—	—
40	14,400	1164	8,08	0,0648	—	—	—	—
42	15,323	1065	6,95	0,0691	—	—	—	—

3. Wässerige Lösungen von Salzen.

Gewichtsprocente in 100 Thln. Lösung	Silbernitrat, $AgNO_3$				Cadmiumsulfat, $CdSO_4$			
	Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{22}$	Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{22}$
1	—	—	—	—	0,097	42	42,9	0,0210
5	0,307	256	83,4	0,0218	0,504	146	29,0	0,0206
10	0,641	476	74,3	0,0217	1,060	247	23,3	0,0206
15	1,006	683	67,9	0,0215	1,674	325	19,42	0,0208
20	1,407	872	62,0	0,0212	2,354	388	16,48	0,0214
25	1,847	1058	57,3	0,0210	3,112	430	13,82	0,0223
30	2,332	1239	53,1	0,0209	3,958	436	11,02	0,0236
35	2,872	1406	49,0	0,0207	4,902	424	8,65	0,0251
36	—	—	—	0,0205	5,102	421	8,25	0,0255
40	3,477	1565	45,0	—	—	—	—	—
45	4,158	1716	41,3	0,0204	—	—	—	—
50	4,926	1856	37,7	0,0205	—	—	—	—
55	5,791	1984	34,3	0,0206	—	—	—	—
60	6,764	2101	31,1	0,0209	—	—	—	—

Diese Beispiele stellen alle in wässerigen Lösungen vorkommenden Verhältnisse dar. Gleiche Verhältnisse sind für Lösungen in anderen Lösungsmitteln maassgebend.

So steigt nach Herrn Plotnikow[1]) in Brom als Lösungsmittel die Leitfähigkeit des Antimontribromids, $SbBr_3$, selbst bis zu einem Gehalt von 48 Proc. ständig an, und zwar nach einem nicht zu übersehenden Gesetz, die des Phosphorpentabromids, PBr_5, steigt erst an (bis zum Gehalt von 32 Proc.) und nimmt dann ab. Die erstere Substanz verhält sich also im Brom wie Silbernitrat in Wasser, die letztere wie Cadmiumnitrat, Essigsäure, die Basen und viele andere Stoffe in Wasser sich verhalten.

Herr Hartwig[2]) fand, dass die Leitfähigkeit der Ameisensäure, die in Wasser mit wachsender Concentration erst steigt und dann fällt, in Methylalkohol und Aethylalkohol bis zur äussersten Concentration stetig anwächst. Dagegen verhalten sich Buttersäure und Essigsäure in diesen Alkoholen wie in Wasser, ihre Leitfähigkeit steigt erst, um dann abzunehmen.

Noch für viele andere Lösungsmittel sind entsprechende Versuche vorhanden, doch nicht für höhere Concentrationen. Von ihnen wird später die Rede sein. Ein allgemeines Gesetz zur Darstellung der Leitfähigkeit als Function des Gehalts am Elektrolyt kennt man nicht; es sind Interpolationsformeln aufgestellt, die jedoch immer nur für beschränkte Intervalle Geltung haben. Herr F. Kohlrausch[3]) benutzt für verdünnte Lösungen Gleichungen von der Form

$$\varkappa = \varkappa' P - \varkappa'' P^2,$$

woselbst P den Gehalt an Elektrolyt in Gewichtsprocenten bedeutet und $\varkappa'$ und $\varkappa''$ positive Constanten sind. Von den untersuchten 51 Lösungen in Wasser zeigt Kupfervitriol den kleinsten Werth von $\varkappa'$ (0,000 041), Salzsäure den grössten (0,000 887), $\varkappa''$ ist am kleinsten für Chlorkalium (0,000 04), am grössten für Aetzlithion (0,003 27), demnächst für Salzsäure (0,002 97). Jodammonium und Jodkalium zeigen ein negatives, jedoch sehr kleines (immer 0,000 03 bezw. 0,000 01) $\varkappa''$.

Viel gleichmässiger als die Leitfähigkeit selbst verhält sich die in den Tabellen mit λ bezeichnete sogenannte Aequivalentleitfähigkeit. Es ist die Leitfähigkeit bezogen auf 1 Grammmolekel in der Volumeneinheit und die Grammmolekel auf die Elektrovalenz 1 berechnet. Hiervon unterscheidet man die Molecularleitfähigkeit, wenn die Berechnung auf die Elektrovalenz 1 entfällt, sie soll durch μ dargestellt werden. Bei elektrisch einwerthigen Ionen fallen diese beiden Leitfähigkeiten zusammen. Da Elektrolyte elektrisch neutral sind, sollte für sie eine Umrechnung auf die Valenz 1 überhaupt entfallen, es wird

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 228 ff. (1904). — [2]) Wied. Ann. 33, 58 (1888). — [3]) Ibid. 6, 46 (1879) u. a. a. O.



jedoch auch hier eine solche Umrechnung vorgenommen, sobald die Ionen, mit denen das Elektrolyt leitet, von 1 verschiedene Valenzen besitzen. Demnach werden auch für nicht zersetzte Elektrolyte die Moleculargewichte durch 2, 3, 4 u. s. f. dividirt, sobald nach der Zersetzung ihre Ionen die Valenzen 2, 3, 4 u. s. f. haben. Also schreibt man beispielsweise Aequivalentleitfähigkeiten für $^1/_2 K_2SO_4''$, $^1/_3 K_3Cr(CN)_6$, $^1/_4 K_4Fe(CN)_6$ u. s. f., weil die Ionen sind $K_2^{\cdot\cdot}$, SO_4''; $K_3^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr(CN)_6'''$; $K_4^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Fe(CN)_6''''$ u. s. f. Bei den Molecularfähigkeiten würde die Division mit 2, 3, 4, ... entfallen.

Von den in den drei Tabellen angeführten Beispielen beziehen sich also die Aequivalentleitfähigkeiten auf $C_2H_4O_2$ (Ionen: $H^{\cdot}$, $C_2H_3O_2'$), $^1/_2 H_2SO_4$ (Ionen: $H_2^{\cdot\cdot}$, SO_4''), NaHO (Ionen: $Na^{\cdot}$, HO'), H_3N (Ionen: $H^{\cdot}$, H_2N'), $AgNO_3$ (Ionen: $Ag^{\cdot}$, NO_3'), $^1/_2 CdSO_4$ (Ionen: $Cd^{\cdot\cdot}$, SO_4''). Die Molecularleitfähigkeiten wären für H_2SO_4 und $CdSO_4$, also doppelt so gross, wie in den Tabellen angegeben. Da übrigens zur Ableitung der Aequivalentleitfähigkeiten die Kenntnis der Ionen des Elektrolyts erforderlich ist, deren Erlangung immer mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, wird vielfach auch die Molecularleitfähigkeit μ angegeben.

Unter Umständen werden die Leitfähigkeiten nicht auf Concentrationen η bezogen, sondern auf Verdünnungen, die wir mit φ bezeichnen. Es ist

$$1)\qquad \varphi = \frac{1}{\eta},\quad \lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \varphi\varkappa.$$

Bedeutet P die Zahl Gramme vom Elektrolyt in 100 g Lösung, s das specifische Gewicht der Lösung, m das chemische Moleculargewicht des Elektrolyts, ε die Zahl Elektrovalenzen jedes der Ionen, so wäre

$$2)\qquad \begin{cases} \eta = \dfrac{P}{100}\dfrac{s}{\frac{m}{\varepsilon}} = \dfrac{P}{100}\dfrac{s\varepsilon}{m}, \\ \lambda = \dfrac{100}{Ps}\dfrac{m\varkappa}{\varepsilon}, \\ \mu = \dfrac{100}{Ps}m\varkappa. \end{cases}$$

Mit den gewöhnlichen Molekelnconcentrationen c steht η in der Verbindung

$$3)\qquad c = \overline{m}\frac{\eta}{\varepsilon s} = \overline{m}\frac{\eta v}{\varepsilon},\quad \eta = \frac{1}{\overline{m}}cs\varepsilon = \frac{1}{\overline{m}}\frac{c}{v}\varepsilon,$$

woselbst noch v das specifische Volumen, $\overline{m}$ das Moleculargewicht der Lösung bedeutet.

Dieses war vorauszusenden.

Die in den Tabellen enthaltenen Beispiele, die noch durch eine grosse Zahl anderer vermehrt werden könnten, zeigen nun, dass die

Aequivalentleitfähigkeiten fast in allen wässerigen Lösungen, ebenso wie die molecularen mit wachsender Concentration ständig abnehmen, mit wachsender Verdünnung ständig zunehmen, wobei sie für wachsende Verdünnung einem für jedes Elektrolyt charakteristischen Grenzwerth zustreben, den wir mit λ_∞ bezeichnen, für unendliche, sehr grosse Verdünnung. In den bisher gegebenen Beispielen geht die Verdünnung nach oben, höchstens bis 1 Grammäquivalent auf 20 Liter; es kommen aber namentlich theoretisch viel verdünntere Lösungen in Frage. Ich führe deshalb an, dass die obige Regel bis zu solchen Verdünnungen von 1 Grammmolekel auf 10000 Liter, $\varphi = 10^7$, gilt.

Für wässerige Lösungen scheint eine, jedoch nur sehr wenig in die Augen fallende Ausnahme von dieser Regel bei Schwefelsäure in den hohen Concentrationen von 87 bis 92 Proc. H_2SO_4 vorhanden zu sein. Sodann unter den vielen hunderten untersuchten unorganischen und organischen Elektrolyten vielleicht bei noch 6 bis 10 anderen Stoffen zu bilden, so bei Na_5JO_6, Na_3AsO_4, Na_2AsO_3, $Na_2S_2O_5$, H_2CrO_4, wohl auch bei $MnSO_4$ und HBr und einigen anderen, woselbst die Aequivalentleitfähigkeit bei stärkeren Verdünnungen als etwa $10^{-3}\varphi$ = 500 Liter wieder abnimmt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Vanadate. Herr Düllberg[1]) findet für Lösungen des Natriummetavanadats, $Na_3V_3O_9$, in Wasser (Temperatur?):

$10^{-3}\varphi$ . .	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
λ	83,5	91,4	98,2	103,7	107,1	105,6	101,5	98,7	99,7

also erst der Regel entsprechend zunehmende Leitfähigkeit, dann abnehmende. Er erklärt dieses Verhalten damit, dass das Vanadat durch den Einfluss des Wassers zum Theil eine Umwandlung erfährt nach der Formel

$$Na_3V_3O_9 + H_2O = Na_3H_2VO_5 + V_2O_5,$$

und dass diese Umwandlung um so intensiver ist, je grösser die Verdünnung. Wenn dann V_2O_5 überhaupt nicht leitet und die Ionen der leitenden Theile sind $(Na_3)^{\cdots}$, $(V_3O_9)'''$ bezw. $(Na_3)^{\cdots}$, $(H_2VO_5)'''$, wobei das letztgenannte Anion schlechter leitet als das erstgenannte, so muss mit wachsender Verdünnung, also auch Umwandlung, die Leitfähigkeit immer weniger wachsen und zuletzt fallen. Umwandlungen wie die vorstehend angegebenen werden der „Hydrolyse" zugeschrieben. Es zerfällt das Salz unter Einbeziehung des Lösungsmittels in einen sauren und einen basischen Bestandtheil, z. B. auch nach der Formel

$$Na_3VO_4 + H_2O = Na_2HV_4 + NaHO,$$

wobei wieder Elektrolyte entstehen können oder auch Nichtelektrolyte. Durch solche Hydrolyse werden wahrscheinlich die meisten der abweichenden Fälle zu erklären sein. Dagegen soll die Hydratisirung der Elektrolyte oder ihrer Ionen auf den Gang der Leitfähigkeit keinen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 162 (1903).

Einfluss haben, wie selbst die eifrigsten Verfechter einer solchen Hydratisirung, die Herren Jones und Getman [1]), besonders hervorheben.

Von Elektrolyten in anderen Lösungsmitteln als Wasser erwähne ich zunächst die von Herrn Walden [2]) untersuchten in Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid. Acetonitril. Bei ihnen bestätigte sich die Regel, wonach die Aequivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zunimmt durchaus. Unter 80 Elektrolyten wichen zwei von dieser Regel ab und dazu nicht einmal in einwandfreier Weise. Ich führe nur einige Zahlen an, und zwar für $1{,}069^{-1}\,\lambda$ bei 0° C., deren ich mich später noch zu bedienen haben werde.

Schwefeldioxyd, SO_2, als Lösungsmittel.

$10^{-3}\,\varphi$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
KJ	35,6	37,0	41,3	48,3	57,7	70,4	86,7	105,5	126,0
$N(CH_3)H_3Cl$	7,4	8,1	9,5	12,1	15,9	21,2	28,5	38,1	52,1
$N(CH_3)_2H_2Cl$	9,1	9,7	11,0	13,3	16,1	21,5	25,0	37,0	44,2
$N(CH_3)_3HCl$	10,2	10,6	11,8	14,4	18,3	24,3	31,8	42,1	52,7
$N(CH_3)_4Cl$	78,6	81,2	84,3	92,0	103,5	120,0	135,7	151,2	167,1
$N(CH_3)_4Br$	79,9	80,4	83,4	94,5	105,9	115,1	133,9	148,6	163,1
$N(CH_3)_4J$	83,1	85,7	90,6	97,9	111,5	125,5	147,4	157,3	—

Die Elektrolyte in den weiteren Lösungsmitteln werden bald aus anderem Anlass Erwähnung finden.

Herrn Völlmer's [3]) Versuche haben ergeben, dass für Lösungen in Aethylalkohol und Methylalkohol die gleiche Regel gilt, und zwar für Chloride, Jodide, Nitrate und Acetate. Er fand bei 18°:

Aethylalkohol als Lösungsmittel						Methylalkohol als Lösungsmittel					
NaJ		$AgNO_3$		$KC_2H_3O_2$		KJ		LiCl		$NaC_2H_3O_2$	
$10^4\,\eta$	λ_{18}	$10^4\,\eta$	λ_{18}	$10^4\,\eta$	λ_{18}	$10^4\,\eta$	λ_{18}	$10^4\,\eta$	λ_{18}	$10^4\,\eta$	λ_{18}
1152	17,9	—	—	878	8,3	177	70,6	852	40,1	393,3	42,1
364,2	21,0	250	13,6	88,8	17,2	17,6	82,8	85,2	57,5	39,3	57,6
35,65	30,5	25,0	24,6	8,92	27,0	5,56	85,5	26,9	62,1	12,44	61,5
3,56	35,9	2,5	32,8	2,84	29,2	1,76	86,8	8,52	65,2	3,93	63,5
1,13	37,1	0,77	34,4	0,90	30,3	0,56	87,5	2,69	67,7	1,24	64,7
0,36	37,6	0,24	35,0	0,28	30,8	—	—	0,85	68,7	—	—
—	—	0,08	35,3	—	—	—	—	—	—	—	—

und ähnlich für mehrere andere Salze.

Doch soll nach Herrn Hertwig [4]) Ameisensäure in Methylalkohol und Aethylalkohol bei 38 bezw. 10 Gew.-Proc. ein Minimum, bei 80

[1]) Vergl. insbesondere Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 384 (1904). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 145 (1902); Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 385 (1903). — [3]) Wiedem. Ann. 52, 328 (1894). — [4]) Ibid. 42, 839 (1891).

bezw. 64 Gew.-Proc. ein Maximum der Aequivalentleitfähigkeit besitzen. So ist für Ameisensäure in Aethylalkohol

Gew.-Proc. Säure	1,91	5,05	9,52	15,20	18,24	22,09	27,72	63,92	100
λ_{18}	2,05	1,05	0,95	1,06	1,31	1,63	1,92	3,38	2,44
$10^3\alpha$		20,0	21,0	20,8	20,2	20,1	17,1	15,3	18,2

Deutlich zeigen die Werthe von λ den hervorgehobenen Gang. Vielleicht tritt hier Esterbildung nach der Formel

$$CH_2O_2 + C_2H_6O = C_3H_6O_2 + H_2O$$

auf. Herr Ernst Cohen [1]) bestätigt die Ergebnisse des Herrn Völlmer und fügt noch hinzu, dass für das Verhalten von Elektrolyten in Gemischen von Alkohol und Wasser nicht bloss die Concentration maassgebend ist, sondern auch das Verhältniss, in dem die beiden Lösungsmittel zu einander stehen. Im Allgemeinen nimmt danach das moleculare Leitvermögen, z. B. von KJ, mit wachsendem Alkoholgehalt ab, von $10^{-8}\varphi = 512$ jedoch findet Abnahme nur bis zu einem Alkoholgehalt von etwa 80 Vol.-Proc. statt, darauf tritt Zunahme ein (Zahlen sind unten mitgetheilt).

Auf die entsprechenden Untersuchungen der Herren Krapiwin und Zelinski [2]) für Lösungen in Methylalkohol von KBr, KJ, NH_4Br, NH_4J, HJO_3, CdJ_2, $(CH_3)_4NBr$, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NJ$, $C_{10}H_{13}NH$, C_2H_5HCl, $C_2H_5HNO_3$, $C_2H_4(NH_2HCl)_2$, NH_2OHHCl, $(CH_3)SJ$ und eine Zahl anderer Stoffe, zu denen auch Oxalsäure gehört, weise ich nur hin. In keinem Falle lässt sich mit Sicherheit eine Abweichung von der oft erwähnten Regel behaupten. Bemerkenswerth ist, dass die Leitfähigkeit in Wasser zu der in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Methylalkohol für die Elektrolyte KJ, KBr, NH_4J, NH_4B durch die ganze Scala der Verdünnung sich wie 2 zu 1 verhält.

Herr Cohen hat an der schon genannten Stelle allgemeiner erwiesen, dass ein ähnliches Gesetz für alle Mischungsverhältnisse zwischen Wasser und Alkohol besteht. Setzt man die Leitfähigkeit in Wasser eines Salzes gleich λ_w, die in einer Mischung von Wasser und Aethylalkohol gleich λ_a, so findet er

Elektrolyt	Volumenprocente Alkohol				
	10	20	30	40	50
	λ_w / λ_a				
KJ (18° C.)	—	0,57	—	0,37	—
KJ (25° C.)	0,73	0,57	0,47	0,40	0,35
KCl (25° C.)	0,73	0,57	0,47	0,40	0,35
NaCl (25° C.)	0,75	0,59	0,49	0,41	0,37
HCl	0,75	0,60	0,48	0,40	0,32
$NaC_2H_3O_2$ (18° C.) . . .	—	—	—	—	0,36

Die Zahlen in jeder Spalte sind einander fast gleich.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 1 (1898), woselbst auch einige Literatur. — [2]) Ibid. 21, 35 (1896).



Nun **Aceton** als Lösungsmittel. Herr **Carrara**[1]) theilt folgende Ergebnisse mit, die für 18° C. gelten:

$10^{-3}\varphi$	LiCl	KJ	NaJ	NH_4J
	λ_{18}			
32	6,1	—	—	—
64	8,8	—	—	—
128	12,1	115,5	—	67,3
256	17,1	130,5	126,3	85,5
512	23,2	141,1	133,5	104,1
1024	33,4	149,6	139,9	120,8
2048	—	153,6	—	136,0
4096	—	153,1	—	—

Nach Herrn **v. Laszczynsky**[2]) soll gleichfalls in Aceton sein:

NaSCN		$\frac{1}{2}HgCl_2$		$AgNO_3$	
$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}
6,25	26,8	2,3	0,08	143,9	13,3
12,5	34,5	4,5	0,15	287,8	14,7
25,0	44,6	9,0	0,28	575,6	16,5
50,0	55,2	18,0	0,48		
100	69,0	36,2	0,73		
200	84,4				
810	117,5				
1620	132,9				
3240	155,1				
6480	178,9				

Wiederum ist festzustellen, dass die Aequivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zunimmt, wenn auch bei der Lösung von KJ über Verdünnungen von 2000 bis 3000 Abnahme einzutreten scheint.

Die letztangeführten Versuche sind noch insofern bemerkenswerth, als sie selbst für sehr hohe Verdünnungen noch ein sehr bedeutendes Ansteigen der molecularen Leitfähigkeit feststellen, so dass es zweifelhaft scheinen könnte, ob diese Leitfähigkeit überhaupt einem Endwerth für unendliche Verdünnung zustrebt. Es haben deshalb die Herren **Dutoit** und **Levier**[3]) die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Aceton einer erneuten Untersuchung unterzogen. Da ich von ihren Ergebnissen noch Gebrauch zu machen haben werde, führe ich sie hier an. λ ist in **Kohlrausch**'schen Einheiten bestimmt und bei der Temperatur 18° C.:

---

[1]) Gazzetta chimica italiana 37, 207 (1897). — [2]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1895, S. 55. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 91, Referat aus Journ. chim. phys. 3, 435.

$10^{-3}\varphi$	LiBr	NaBr	LiJ	NaJ	KBr	KJ	NH_4Br	NH_4J	NaSCN	KSCN	NH_4SCN
250	47	73	—	—	—	—	—	—	91,5	113,4	66
500	65	88	113	121	—	127,3	49,2	95,4	107	126,7	83
1 000	82	104,9	125,6	130,6	—	136,8	61	110,5	122	139	102
2 000	99,5	120,2	135,8	139,8	126,5	143,1	77,5	126,5	135,5	148,5	122
5 000	120,5	136,5	149,4	148,8	139	150,7	100,3	142	151	158,5	144
10 000	133,5	145	150,1	152,4	147	155	118,6	150	—	163,5	157
20 000	142	150,9	154	155	152,5	157	135,7	155,1	—	167,5	166
50 000	150,5	157,2	157	155,5	155,5	157,5	153	157	—	170	170
100 000	154	158	157	155,5	—	157,5	157	157,5	—	170	171
∞	155	158	157	155,5	155,5	157,5	157,5	157,5	(169)	170	171

Alle Lösungen folgen der hervorgehobenen Regel, die Leitfähigkeiten streben auch mit wachsender Verdünnung einem Endwerthe zu. Doch ist nicht zu verkennen, dass sie selbst in hohen Verdünnungen noch recht veränderlich sind. Uebrigens stimmen die Ergebnisse gar nicht schlecht mit denen der vorher genannten Beobachter überein, wie die Vergleichung der Reihen für NaSCN lehrt.

In Brom macht Antimontribromid nach Herrn Plotnikow[1]) eine Ausnahme von jener Regel, von $10^{-3}\varphi = 250$ bis $10^{-3}\varphi = 1000$ nahm die moleculare Leitfähigkeit ständig ab, bei $10^{-3}\varphi = 250$ betrug sie $24,5 \times 10^{-3}$, bei $10^{-3}\varphi = 1000$ nur noch 2×10^{-3}. Sehr eigenartig verhielt sich Phosphorpentachlorid in dem gleichen Lösungsmittel. Es war für

$10^{-3}\varphi =$	419	459	491	625	680	874	933	1005	1030
$\mu =$	23	27	28	32	34	32	31	29	26

$10^{-3}\varphi =$	2460	2620	2930	3370	4340
$\mu =$	29×10^{-4}	31×10^{-4}	32×10^{-4}	34×10^{-4}	38×10^{-4}

also folgen die Zahlen jener Regel bis etwa $10^{-3}\varphi = 680$, dann fällt μ statt zu steigen erst langsam, bei $10^{-3}\varphi = 2460$ aber ganz plötzlich auf den zehntausendsten Theil seines unmittelbar vorhergegangenen Werthes, um hierauf allmählich der Regel entsprechend wieder anzusteigen. Der plötzliche Fall lässt selbstverständlich auf irgend welche moleculare Vorgänge bei der betreffenden Verdünnung schliessen, wohl auf Molekelassociationen; es soll die etwas ungeheuerliche Verbindung PBr_{23} entstehen. Zwei andere Elektrolyte wie $AlBr_7CS_2$ und $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ verhielten sich normal in Brom.

Gleichfalls normal verhalten sich nach Herrn L. Kahlenberg[2]) Lösungen von Salzen ($FeCl_3$, $AgNO_3$, $HgCl_2$) und Säuren (CCl_3COOH) in Sulfocyanaten und Senfölen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 64 (1903). — [2]) Ibid. **48**, 220 (1904).

Ferner gilt dieses nach Herrn **Zanninovich-Tessarin**[1]) von NaCl, KCl, HCl in **Ameisensäure**.

Zuletzt erwähne ich noch die Leitfähigkeit der Elektrolyte in **flüssigem Ammoniak**. Sie ist zuerst von Herrn **Cady**[2]) bemerkt worden, auf dessen Untersuchungen in anderem Zusammenhange zurückzukommen sein wird. Die Herren **Franklin** und **Kraus**[3]) haben dann eingehende Bestimmungen ausgeführt, mit folgenden Ergebnissen, die für — 28° C. gelten:

KBr		KNO_3		NaBr		$NaBrO_3$		$NaNH_2$	
φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ
302	201	324	193	287	200	323	178	27,5	4,9
933	260	1 001	245	1 287	252	999	217	116,5	12,1
5 740	318	6 162	310	5 458	284	6 150	261	237	19,5
12 410	330	13 330	322	11 810	292	13 300	269	699	32,4
25 900	337	27 800	331	24 630	298	27 760	274	979	35,5
52 640	339,6	56 510	337	50 050	300	56 400	276	—	—
78 430	340,4	84 200	338	74 580	302	84 040	276	—	—

In allen Fällen steigt die Aequivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung, und zwar sehr bedeutend. Bei geringeren Verdünnungen fand Herr **Cady** selbst, allerdings in orientirenden Versuchen, aber gleichfalls der Regel entsprechend:

KBr		KJ		KNO_3		NH_4Cl		NH_4Br		NH_4J		NaJ		$AgNO_3$	
φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ
100	180	80	180	80	131	40	102,6	40	132	40	155	150	177	140	156
120	190	100	189	100	132	50	104,7	50	140	50	165	—	—	—	—
135	192	110	190	120	139	55	105,2	57,5	152	60	184	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	61,5	109,5	67,5	153	—	—	—	—	—	—

Eine besondere Erwähnung mit Bezug auf ihre Leitfähigkeit überhaupt verdienen noch zwei Arten von Elektrolyten, die früher schon erwähnten „abnormen Elektrolyte" und die „amphoteren Elektrolyte".

Ueber die ersteren liegt eine sehr eingehende Untersuchung von Herrn **Walden**[4]) vor. Es sind also Elektrolyte, die entweder anscheinend aus einem einfachen Stoffe bestehen, wie J oder Br, oder deren Molekeln nur aus Ionen zusammengesetzt sind, die man bei normalen Elektrolyten mit **gleichem** Zeichen versehen findet, wie JBr, JCl_3, C_9H_7N u. s. f. Ich führe einige Beispiele an, die sich auf Aequivalentleitfähigkeit beziehen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 257 (1896). — [2]) Journal of physic. Chem. **1**, 707 (1897). — [3]) Jahrb. d. Elektrochem. **7**, 146 (1901). — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 385 (1903).

Jod in Sulfurylchlorid, (SO_2Cl_2).

$10^{-3}\varphi$	$t = 25°$	$t = 0°$	$t = -15°$	$t = -68°$
42	0,0019	0,033	0,157	0,222
71	0,0033	0,050	0,244	0,397

Brom in Schwefeldioxyd bei 0° C.

$10^{-3}\varphi$ . . .	12,2	36,4	49,9	106,2	116,7	270,4	126,2
λ	0,200	0,310	0,429	0,744	1,28	1,55	2,72

Chlorjod in Schwefeldioxyd bei 0°.

$10^{-3}\varphi$	10	100	1000
λ	0,706	0,813	4,37

Bromjod in Schwefeldioxyd bei 0°.

$10^{-3}\varphi$	35,4	86,0	271,1	688,0
λ	3,88	12,18	24,63	36,85

Die gleichen Stoffe, sowie auch Jodtrichlorid sind auch Elektrolyte in Sulfurylchlorid und Arsentrichlorid. Dagegen leiten sie gar nicht in Stickstofftetroxyd, N_2O_4.

Von weiteren Stoffen erwähne ich noch:

Bromschwefel, Br_2S_2, in Schwefeldioxyd bei —10°.

$10^{-3}\varphi$	51,8	158,1	382,1	943	1875	4862
λ	3,12	6,54	12,43	24,13	34,13	43,00

Gleichfalls in Schwefeldioxyd bei 0°:

Chinolin C_9H_7N		Pyridin C_5H_5N		Phosphoroxybromid $POBr_3$		Triphenylmethyl $C_6H_5O_2O$	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
10	0,64	3,2	0,53	16,2	0,364	263	10,35
21,4	0,74	9,7	0,87	226,0	0,439	514	18,76
108,7	1,43	55,3	1,74	964,7	0,892	1103	24,96
375,8	2,80	100	2,09	—	—	1980	29,95

Viele andere Beispiele in diesem letztgenannten Lösungsmittel und in anderen Lösungsmitteln übergehe ich. Es zeigt sich, dass diese abnormen Elektrolyte den normalen an Leitfähigkeit gleich kommen können. Und zweitens, dass auch für sie die wichtige Regel gilt, nach der die Aequivalentleitfähigkeit zuletzt mit wachsender Verdünnung stetig ansteigt.

Ihre elektrolytischen Eigenschaften werden sich vielfach durch secundäre chemische Vorgänge ableiten lassen, indem das abnorme Elektrolyt erst in Lösung ein normales Elektrolyt bildet, das nunmehr die Leitung übernimmt. So erklärt sich z. B. nach Herrn S. Tijmstra Bz [1]) die elektrolytische Leitfähigkeit des Natriums in Lösungen von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 345 (1904).

Alkohol, C_2H_5OH, dadurch, dass sich erst ein Alkoholat, NaC_2H_5O, bildet, das nun in $Na^{\cdot} + C_2H_5O'$ ionisirt wird. In Lösungen mit Wasser entsteht auch erst NaOH, das alsdann in $Na^{\cdot} + OH'$ zerfällt. In Lösungen von Wasseralkoholgemischen tritt beides ein. Der Genannte findet für Lösungen von Na in Aethylalkohol und in Mischungen dieses Alkohols mit Wasser die Aequivalentleitfähigkeit:

$10^{-3}\varphi$	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512
Lösungsmittel	λ_{Na} bei 25° C.									
99,4 Alkohol in H_2O . .	—	7,60	10,30	12,95	15,79	18,92	22,18	25,41	28,51	31,30
78,8 „ „ „ . .	11,42	16,87	21,65	25,71	29,30	32,56	35,57	38,11	40,30	41.75
48,2 „ „ „ . .	35,15	43,59	49,72	54,16	58,07	61,34	63,68	64,89	65,40	65,54
25,1 „ „ „ . .	70,05	80,98	89,08	94,62	99,80	103,4	107,2	109,2	111,2	112,0
10,7 „ „ „ . .	109,4	124,7	134,6	141,8	147,5	152,3	156,0	159,2	160,5	159,9
	λ_{NOH} bei 18°									
In H_2O	160	172	175	182	187	194	198	201	203	206

Die Zahlen für die Leitfähigkeit der Natronlauge selbst in reinem Wasser, habe ich zur Vergleichung hinzugefügt. Man sieht aber, wie sich die Leitfähigkeiten der alkoholischen Natriumlösungen mit steigendem Wassergehalte der Leitfähigkeit der Laugenlösung in Wasser nähern. Auch finden sich als Unterschiede zwischen der vorletzten und letzten Reihe von Zahlen

51 47 40 40 40 42 42 42 43 46

Beträge, die angesichts der vorhandenen Unsicherheiten als einander fast gleich angesehen werden dürfen. Hier ist also die Annahme, dass bei Auflösung von Na in alkoholischen Lösungen sich erst ein Alkoholat und ein Hydroxyd bildete, die dann ihrerseits als normale Elektrolyte in Ionen zerfallen, sicher gerechtfertigt. Ebenso verhält es sich mit Lösungen von Na in Methylalkohol.

Allein gerade bei den wichtigsten beiden Elektrolyten J und Br, lehnt Herr Walden die vorgängige Bildung von normalen Elektrolyten in den betreffenden Lösungen ab. Nach Untersuchung aller Möglichkeiten — etwa in SO_2Cl_2 Bildung von SO_2J_2 bezw. SO_2Br_2 oder von $SO_2JCl + JCl$ bezw. $SO_2JBr + JBr$ — kommt er zu dem Ergebniss, dass hier in der That abnorme Fälle vorliegen, indem einfache Körper zu Ionen zerfallen, wie schon S. 500 bemerkt, entweder nach dem Schema

$$J_2 = J^{\cdot} + J', \qquad Br_2 = Br^{\cdot} + Br',$$

oder nach dem

$$2\,J_2 = J^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,J', \quad 2\,Br_2 = Br^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Br'.$$

Was endlich die amphoteren Elektrolyte betrifft, so versteht man darunter schwach leitende Stoffe, die sowohl mit Basen als mit

Säuren Salze bilden, wie Aluminiumhydroxyd, $Al(HO)_3$, und Arsentrioxyd, sowie Ameisensäuren (Hippursäure, Asparaginsäure, Leucin, Betaïn, Glycin, Amidoessigsäure u. s. f.). „Ihre Salzbildung beruht auf der Fähigkeit, sowohl H- wie HO-Ionen abzuspalten". So wäre z. B. für ein solches Elektrolyt RHO, worin R das Radical bedeutet, das Schema bei

Abspaltung von HO . . . $RHO + HCl = RCl + H_2O$,

„ „ H . . . $RHO + NaHO = RNaO + H_2O$,

wobei die neugebildeten Salze RCl und RNaO zerfallen können in R˙, Cl′ bezw. Na˙, RO′ als Ionen.

Löst man hiernach ein solches Elektrolyt in irgend einem Mittel auf, so wird es auf die besonderen Umstände ankommen, mit welchen Ionen es leitet, im obigen Beispiel, ob mit R˙, HO′ oder mit R˙, Cl′ oder mit Na˙, RO′. Untersuchungen über diese Elektrolyte haben wir insbesondere von Herrn Winkelblech[1]) und J. Walker[2]). Es kann vorkommen, dass der betreffende Stoff für sich so schwach leitet, dass er als Elektrolyt fortfällt. Fügt man zu seiner Lösung eine Säure oder Base hinzu, mit der er sich nicht umsetzt, so tritt nur die Leitung dieser Säure oder Base zu Tage. So scheint Betaïn, $CH_2NH(CH_3)_3COO$, für sich so gut wie gar nicht zu leiten und bei gewöhnlicher Temperatur auch keine Natriumsalze zu bilden. Thut man also zur Lösung dieses Stoffes in Wasser NaHO, so erhält man nur die Leitung dieses NaHO. Dagegen findet bei solcher Temperatur wohl eine Salzbildung mit HCl statt und dementsprechend auch eine von der von HCl verschiedene Leitung.

Noch complicirter können die Verhältnisse dadurch werden, dass das gebildete neue Salz in der Lösung zum Theil hydrolysirt wird, mit dem Wasser zum Theil in eine Säure und eine Base zerfällt, die ihrerseits die Leitung zusammen oder einzeln übernehmen. Ich werde auf diese Verhältnisse wie auf Hydrolyse überhaupt später zurückkommen. Hier habe ich nur zu bemerken, dass auch bei diesen amphoteren Elektrolyten die in Frage stehende Regel gilt, und zwar trotz vorhandener Hydrolyse.

Hiernach darf wohl als ein allgemeineres Ergebniss ausgesprochen werden, dass, unabhängig vom Lösungsmittel, die Aequivalentleitfähigkeit der Elektrolyte mit wachsender Verdünnung ihrer Lösung ansteigt, also im Verhältniss mehr und mehr Ionen gebildet werden, und dass diese Leitfähigkeit einem bestimmten grössten Werthe zustrebt, den sie bei endlicher Verdünnung erreicht oder erst bei unendlich grosser.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. **36**, 546 (1901), woselbst Literatur. — [2]) Ibid. **49**, 82 (1904).



Selbstverständlich ist mit dieser Regel gemeint, dass für die Lösung einer bestimmten Menge eines Elektrolytes die Aequivalentleitfähigkeit mehr und mehr anwächst, je mehr Lösungsmittel man ihr zusetzt, in je mehr Lösungsmittel diese bestimmte Menge Elektrolyt aufgelöst ist.

Allein neuerdings mehren sich die Lösungen, in denen man umgekehrt ein Fallen der Aequivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung findet, oder nur ein Ansteigen bis zu einem Maximum und dann ein Fallen. Nach den Herren Kahlenberg und Ruhoff[1]) ist in Amylamin als Lösungsmittel:

Silbernitrat		Cadmiumjodid		Eisenchlorid	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
0,400	0,53	0,781	0,47	5,021	0,22
0,435	0,64	0,891	0,53	13,43	0,16
0,510	0,87	1,095	0,54	18,34	0,14
0,621	1,13	1,237	0,48	27,05	0,086
0,863	1,40	1,450	0,35		
1,158	1,48	1,738	0,19		
1,685	1,38	2,473	0,034		
2,302	1,14	5,482	0,002		
2,850	0,91				
3,261	0,74				
6,330	0,17				
11,45	0,04				
31,07	0,008				
81,63	0,002				

Sicher in den beiden ersten Fällen wächst λ erst an, um dann zu sinken.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen haben in dieser Hinsicht in der neuesten Zeit die Herren Steele, McIntosh und Archibald[2]) an Lösungen in Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff als Lösungsmitteln ausgeführt. Die Elektrolyte waren Blausäure, Triäthylammoniumchlorid, Aethyläther, Acetamid, Acetonitril, Aceton, Aethylpropionat, o-Nitrotoluol, Tetramethylammonium-chlorid, -bromid, -jodid, Aethylbenzoat, Nicotin, Piperidin. Die Temperaturen lagen bei den Untersuchungen in Chlorwasserstoff zwischen — 83° und — 99° C., in Bromwasserstoff zwischen — 74° und — 83° C., in Jodwasserstoff zwischen — 40° und — 50° C., in Schwefelwasserstoff zwischen — 60° und — 80° C. In allen Fällen zeigte sich entgegen der Hauptregel eine Abnahme der Aequivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung. Ich führe einige Beispiele an:

[1]) Journ. Phys. Chem. 7, 254 (1903); Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 195 (1906). — [2]) Ibid. 55, 152 (1906).

HCl als Lösungsmittel						HBr als Lösungsmittel					
Triäthyl-ammonium-chlorid		Blausäure		Aethyläther		Triäthyl-ammonium-chlorid		Acetonitril		o-Nitrotoluol	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
2,99	8,51	1,23	7,70	0,61	3,09	1,61	8,19	0,72	10,01	0,66	1,28
3,64	7,72	1,79	5,81	0,72	2,90	2,17	6,20	0,96	6,99	0,92	1,02
4,25	6,73	2,56	4,47	0,88	2,20	3,33	4,90	1,22	5,43	1,50	0,67
5,00	6,05	3,12	3,65	1,09	2,03	5,26	3,29	1,47	4,62	2,38	0,45
6,13	5,18	4,08	2,83	1,45	1,41	8,33	2,00	1,85	3,46	3,85	0,21
7,69	4,37	4,90	2,09	1,92	0,95	15,6	0,83	2,50	2,48	8,33	0,11
9,43	3,67	7,35	1,48	3,12	0,39	27,7	0,50	3,70	1,32	11,1	0,10
11,6	3,15	9,2	1,34	5,00	0,23	50	0,22	4,76	1,08	12,5	0,07
16,1	2,71	10,2	1,08	12,50	0,14	143	0,19	33,3	0,14	16,6	0,07
20,4	2,28	14,1	0,98							25,0	0,04
37,0	1,80	21,3	0,91								
71,4	1,80	41,4	0,51								

HJ als Lösungsmittel						SH_2 als Lösungsmittel					
Triäthyl-ammonium-chlorid		Aethyl-äther		Aethyl-benzoat		Triäthyl-ammonium-chlorid		Nicotin		Tetramethyl-ammonium-chlorid	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
2,17	3,58	0,88	2,21	1,37	3,60	2,50	1,58	1,03	0,76	2,93	3,85
2,50	2,97	1,06	1,79	1,66	2,98	3,13	1,17	1,92	0,50	3,33	4,02
3,13	2,37	1,25	1,40	2,04	2,30	4,00	0,87	2,27	0,38	4,35	3,85
3,85	1,91	1,49	1,11	2,56	1,65	8,33	0,33	4,00	0,16	11,0	3,41
4,50	1,48	1,79	0,84	3,45	1,02	12,8	0,21	6,67	0,06	34,5	1,71
5,55	1,15	2,46	0,61	4,76	0,47	71,4	0,12	14,3	0,04		
7,14	0,80	3,33	0,22	7,14	0,17			66,7	0,03		
8,55	0,65	5,88	0,07	16,6	0,01						
10,4	0,43	10,0	0,02								
15,4	0,23										
21,7	0,11										
27,8	0,07										

Zur Erklärung dieses anomalen Verhaltens wird angenommen, dass entweder die Elektrolyte in den Lösungsmitteln Polymerisationen bilden oder mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen. Die Ionisirung betrifft dann nicht die Elektrolyte selbst, sondern die polymerisirten Stoffe oder die Verbindungen. Die genannten Herren weisen jedoch nach, dass selbst unter diesen Umständen die allgemeine Regel noch gewahrt bleiben kann. Sie führen als Beispiel die sich normal verhaltende Lösung von Ammoniak, NH_3, in Wasser an. Das Ammoniak

geht eine Verbindung ein mit dem Wasser zu Ammoniumhydroxyd nach der Reactionsformel

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH.$$

Ionisirt wird hiernach dieses Hydroxyd, und zwar nach der Formel

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Eine Abweichung von dem normalen Verhalten kann aber eintreten, wenn in die Verbindung mit dem Lösungsmittel mehrere Molekeln des Elektrolyts eingehen, sie nicht nur mit einer Molekel geschieht. Bezeichnet E das Elektrolyt und L das Lösungsmittel, sind $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ zwei ganze Zahlen und erfolgt die Verbindung nach der Reactionsformel

$$\mathfrak{a}E + \mathfrak{b}L \rightleftarrows E_{\mathfrak{a}}L_{\mathfrak{b}},$$

so soll also die Aequivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung auch fallen können, wenn $\mathfrak{a}$ grösser ist als 1.

Aus theoretischen Betrachtungen, die noch nicht hierher gehören, finden sie, dass dann

$$\lambda\varphi^{\mathfrak{a}-1} = \alpha F$$

zu setzen sei, woselbst α den Grad der Ionisirung feststellt und F nicht von φ abhängt. Da α mit wachsendem φ zunimmt, kann λ mit wachsender Verdünnung nur abnehmen, wenn $\mathfrak{a} - 1 > 0$, $\mathfrak{a} > 1$ ist, denn nur dann ist es möglich, dass $\frac{\alpha}{\varphi^{\mathfrak{a}-1}}$ fällt, wenn φ steigt. In der That ändert sich ja α nur noch wenig, wenn φ schon erhebliche Beträge erreicht hat.

So nehmen die Genannten an, dass Aethyläther in Bromwasserstoff mit $\mathfrak{a} = 2$ Molekeln Verbindungen mit diesem Lösungsmittel eingeht, also gemäss der Formel

$$2\,(C_2H_5)_2O + \mathfrak{b}\,HBr \rightleftarrows [(C_2H_5)_2O]_2(HBr)_{\mathfrak{b}}$$

reagirt ($\mathfrak{b}$ bleibt unbestimmt). Der neue Stoff $[(C_2H_5)_2O]_2(HBr)_{\mathfrak{b}}$ soll dann in Kationen $[(C_2H_5)_2O]_2H_{\mathfrak{b}}$ und Anionen Br zerfallen. Für letzteres geben sie eine Art experimentellen Beweis, dessen Grundlagen erst später dargelegt werden können, denn an sich wäre es auch möglich, dass der Zerfall in die Kationen H geschieht und in die Anionen $[(C_2H_5)_2O]_2Br_{\mathfrak{b}}$.

In anderen Fällen wird $\mathfrak{a} = 3$ gesetzt. Es wird gezeigt, dass dann die Grösse $\lambda\varphi^{\mathfrak{a}-1}$ den normalen Gang aufweist. Letzteres ist selbstverständlich, man wird immer einen Exponenten $\mathfrak{a}$ ermitteln können, für den $\lambda\varphi^{\mathfrak{a}-1}$ mit steigendem φ stetig steigt.

Die Verbindung mit dem Lösungsmittel soll Polymerisation des Elektrolyts bewirken können. Kurz, es bedarf der Bildung complexer Molekeln höherer Ordnung. In den gedachten Fällen wird die Bildung solcher complexen Molekeln noch dadurch besonders wahrscheinlich, dass bei der Lösung der Elektrolyte eine erhebliche Erwärmung eintrat.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Lösung steigt zunächst, wie die aller Elektrolyte, mit wachsender Temperatur, die drei (S. 532 u. 533)

mitgetheilten Tabellen enthalten Beispiele hierfür. Es zeigt sich, dass bei einem und demselben Elektrolyt die Abhängigkeit von der Temperatur durch die Concentration bestimmt ist. Bei einigen Elektrolyten wächst sie mit steigender Concentration, so — von den mitgetheilten Beispielen — bei Essigsäure, Natronlauge, Ammoniak, Cadmiumsulfat. Bei anderen dagegen nimmt sie ab, wofür als Beispiel wohl das Silbernitrat dienen kann, andere sind noch KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, KBr u. s. f. Zuletzt zeigen manche Elektrolyte ein Anwachsen und Abnehmen des Einflusses der Concentration, so Schwefelsäure nach Tabelle 1, in der die Zahlen für $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{22}$ erst bis zu einem Gehalt von 80 Proc. an H_2SO_4 wachsen, dann fallen und zuletzt wieder sehr erheblich ansteigen. Bei einigen Elektrolyten, $MnCl_2$, $BaCl_2$, CdJ_2, HCl, HNO_3, $KHSO_4$, u. s. f., kann der Einfluss der Concentration ausser Acht gelassen werden. Im Uebrigen stellt man die Abhängigkeit von der Temperatur durch die üblichen Interpolationsformeln dar. Man setzt

$$\varkappa = \varkappa_0(1 + \alpha\tau + \beta\tau^2),$$

α und β sind dann noch Functionen der Concentration. Als Hauptbeispiel führe ich die Zahlen an für Schwefelsäure, wofür die Formel zwischen 0° C. und 70° C. gelten soll, ferner für Ameisensäure und Calciumchlorid [1]), für die sie von 0° C. bis 40° C. reicht:

Gewichtsprocente	Schwefelsäure			Ameisensäure			Calciumchlorid [2])		
	$\varkappa_0 \times 10^4$	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^6$	$\varkappa_0 \times 10^4$	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^6$	$\varkappa_0 \times 10^4$	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^6$
5		177	− 62,1	37,3	287	− 124	412	295	+ 86
10		190	− 60,0	52,4	265	− 107	748	277	+ 87
15		203	− 55,9	—	—	—	1151	263	+ 87
20		216	− 49,8	69,9	243	− 88	1168	278	+ 75
25		227	− 41,6	—	—	—	1077	276	+ 131
30		239	− 31,5	74,8	229	− 76	847	312	+ 156
35		250	− 19,3	—	—	—			
40		261	− 5,2	71,8	218	− 66			
45		271	+ 10,9	—	—	—			
50		280	+ 29,1	63,0	215	− 68			
55		289	+ 49,2	—	—	—			
60		298	+ 71,4	51,6	209	− 67			
66,2	1664	336	+ 114	—	—	—			
70	—	—	—	—	—	—			
84,5	465	504	+ 626	39,2	192	− 34			
89,0	—	—	—	14,0	200	− 60			
96,4	521	349	+ 321	—	—	—			
99,4	42	383	+ 1105	—	—	—			
101,1	86	379	+ 651	—	—	—			

[1]) Aus Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 195, 1898. — [2]) Für eine grosse Zahl von Salzen ist zu vergleichen K. Schaller, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 497 (1898).

Man sieht, dass α bei Schwefelsäure anwächst und abnimmt[1]), bei Ameisensäure wohl stetig abnimmt, bei Calciumchlorid stetig zunimmt, soweit die Concentrationen reichen. Und gleicher Weise veränderlich ist das Verhalten dieses Temperaturcoëfficienten hinsichtlich der anderen Elektrolyte. So nimmt er mit wachsender Concentration stetig ab bei KCl, NH_4Cl, KJ, NH_4J, K_2CdJ_4, $AgNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ u. s. f., wächst er z. B. bei $MgCl_2$, $CdBr_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$ u. s. f., nimmt er erst ab und wächst dann an bei $LiCl$, $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CdSO_4$ u. s. f. Der dem letzten Fall entgegengesetzte — dass der Coëfficient erst zunimmt und dann sinkt — scheint nur bei der Schwefelsäure festgestellt. Die gewählten Beispiele zeigen übrigens, dass sich über den Gang von α nichts voraussagen lässt. β wächst bei Schwefelsäure algebraisch zweimal an und nimmt zweimal ab, bei Ameisensäure und Calciumchlorid wächst dieser Coëfficient wohl stetig an. Im Uebrigen ist α stets positiv, β bald positiv, bald negativ. Formeln dieser Art reichen nach den Versuchen des Herrn F. Kohlrausch[2]) sogar für von der Temperatur in ihrer Leitfähigkeit so stark abhängige Elektrolyte, wie Natronlauge, unter Umständen für ein Temperaturintervall von 100° C. aus. So fand der Genannte für diese Lauge in concentrirtem Zustande (42,7 Proc.):

Temperatur	Leitfähigkeit ($\varkappa$ für Hg $= 10^8$ gesetzt)		
° C.	beobachtet	berechnet	Differenz
— 9,3	87	89	— 2
+ 0,07	250	224	+ 26
+ 18,04	958	968	— 10
+ 42,9	3072	3052	+ 20
+ 79,1	8214	8275	— 61

Die zur Berechnung dienende Formel war in Hg-Einheiten

$$10^8 \varkappa = 222\,(1 + 0{,}1059\,\tau + 0{,}004\,459\,\tau^2).$$

Ebenso gut brauchbar war eine Formel dieser Art für Na_2SO_4 im Temperaturintervall 15° bis 80° C., sie lautete für

$$P = 5{,}11 \text{ Proc.}: \quad 10^8 \varkappa = 231\,(1 + 0{,}0361\,\tau + 0{,}000\,093\,\tau^2),$$
$$P = 15{,}37 \quad \text{„} : \quad 10^8 \varkappa = 452\,(1 + 0{,}0460\,\tau + 0{,}000\,080\,\tau^2),$$
$$P = 24{,}67 \quad \text{„} : \quad 10^8 \varkappa = 454\,(1 + 0{,}0628\,\tau + 0{,}000\,100\,\tau^2).$$

In anderen Fällen lässt sich die quadratische Gleichung den Beobachtungen nur auf beschränktem Gebiete anpassen, wie beim doppeltschwefelsauren Kali, $KHSO_4$, trotz der relativ geringen Veränderlich-

[1]) Ueber das Verhalten von Schwefelsäure bei niederen Temperaturen bis — 70° vergl. J. Kunz, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 591 (1903). — [2]) Wied. Ann. 6, 1 ff. (1879).



keit seiner Leitfähigkeit. Die für eine Lösung von 5,0 Proc. gewählte Formel

$$10^8 \varkappa = 599\,(1 + 0{,}0181\,\tau - 0{,}000\,149\,\tau^2)$$

genügte nur im Intervall 0 bis etwa 50° C., darüber hinaus nicht mehr.

Bei stark verdünnten Lösungen variiren die Temperaturcoëfficienten wenig mit der Concentration und ausserdem sind sie für ganze Classen von Elektrolyten fast von gleicher Grösse. Folgende Zusammenstellung nach Herrn Arrhenius zeigt dieses für einen zwischen 52° und 18° C. ermittelten Durchschnittswerth für α:

$10^{-3}\,\varphi$	1000	100	10	2
Substanz	$\alpha \times 10^4$			
KCl	233	232	228	218
KJ	231	225	221	207
KBr	231	228	225	210
KNO_3	222	223	220	218
NaCl	253	254	246	241
SiCl	255	258	250	243
$\frac{1}{2}\,BaCl_2$	250	248	244	225
$\frac{1}{2}\,MgCl_2$	254	253	248	243
$\frac{1}{2}\,CuSO_4$	256	226	198	198
NaFl	252	—	253	256
$NaCH_3CO_2$	268	274	261	271
$NaC_2H_5CO_2$	268	277	275	284
$NaC_3H_7CO_2$	270	282	280	293
NaH_2PO_2	281	284	276	266
NaH_2PO_4	—	276	294	282
NaOH	—	213	202	202

$10^{-3}\,\varphi$	1000	100	10	2
Substanz	$\alpha \times 10^4$			
$NaCHCl_2CO_2$	281	279	266	271
$NaHC_2H_4(CO_2)_2$	—	—	284	274
HCl	163	158	153	152
HBr	159	154	151	150
HNO_3	154	152	147	143
$\frac{1}{3}\,H_3PO_4$	154	140	88	78
H_3PO_3	148	110	58	41
$10^{-3}\,\varphi$	500	100	200	50
Substanz	$\alpha \times 10^4$			
CH_3COOH	146	145	141	140
C_2H_5COOH	130	137	131	134
C_3H_7COOH	115	119	120	120
$C_2H_4(COOH)_2$	187	181	178	173
$C_2HClCOOH$	148	129	98	79
HFe	68	45	37	45

Flusssäure scheint die geringste Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Temperatur aufzuweisen. Ueberhaupt steigt diese Veränderlichkeit von den Säuren durch die Basen zu den Salzen. Für noch geringere Concentrationen darf man in der Regel der Verdünnung proportional extrapoliren. Indessen scheint selbst in hohen Verdünnungen die Abhängigkeit von der Temperatur nicht immer nach einer Richtung zu gehen, bei einigen Stoffen steigt sie schon zwischen $\varphi = 10000$ und $\varphi = 100$ an, um dann abzunehmen, so bei $\frac{1}{2}\,Na_2CO_3$, HFl, NaH_2PO_4 u. a.

Die Untersuchungen des Herrn Déguisne für Lösungen von $\varphi = 10$ bis $\varphi = 20000$ liefern auch in hohen Verdünnungen quadratische Gleichungen der schon erwähnten Form, und die Coëfficienten α, β sind von derselben Grössenordnung wie bei concentrirten Lösungen und gleich abhängig von der Concentration wie bei diesen. Eine Zusammenstellung derselben findet der Leser in dem schon oft erwähnten Buche von Kohlrausch und Holborn.



Für hohe Temperaturen, bis über 300°, sind einige Ergebnisse der Herren Noyes und Coolidge[1]) zu erwähnen, die sich auf verdünnte Lösungen beziehen. Sie fanden für Natriumchlorid und Kaliumchlorid:

Substanz	Verdünnung $10^{-3}\varphi$	Temperatur τ^0 C.				
		18	140	218	281	306
		Moleculare Leitfähigkeit				
Na Cl . . .	∞	110,3	512	782	984	1078
	2000	107,18	493	747	926	1004
	500	105,55	482	726	893	960
	100	101,95	461	686	830	878
	10	92,02	403	577	656	643
KCl	∞	131,4	572	845	1041	1125
	2000	128,11	—	—	—	1051
	500	126,31	538	786	950	1007
	100	122,43	—	—	—	922
	10	112,03	447	620	699	686

Zur Darstellung reicht für NaCl bei unendlicher Verdünnung eine lineare Function der Temperatur aus:

$$\lambda = \lambda_{18} + 3{,}34\,(\tau - 18) = \lambda_{18}\,[1 + 0{,}0303\,(\tau - 18)],$$

für KCl eine ähnliche Formel:

$$\lambda = \lambda_{18} + 3{,}57\,(\tau - 18) = \lambda_{18}\,[1 + 0{,}0273\,(\tau - 18)],$$

wenigstens bis 218°. Die übrig bleibenden Fehler zwischen Berechnung und Beobachtung sind in Procenten

bei	140°	218°	281°	306° C.
für NaCl	— 1,0	+ 0,5	— 0,4	+ 0,6
„ KCl	+ 0,7	—	— 2,7	— 2,9

Für KCl ist also eine quadratische Gleichung angezeigt. Gleichfalls bedarf es einer solchen Gleichung für beide Salze bei den anderen Concentrationen, wie ja streng genommen, allgemein für alle Elektrolyte.

Nicht bis zu so hohen Temperaturen, aber immerhin bis zu Temperaturen zwischen 200° und 240° C., sind die Herren Exner und Goldschmiedt[2]) in ihren Untersuchungen gegangen. Sie fanden für alle von ihnen geprüften Lösungen von H_2SO_4 (1 Proc., 9,5 Proc. 35,5 Proc., 60 Proc.), HCl (2 Proc., 18,2 Proc., 36,3 Proc.), HNO_3 (6 Proc., 12,5 Proc., 18,5 Proc., 23,6 Proc., 65,5 Proc.) ausnahmslos ständiges Anwachsen der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur. Doch war

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 383 (1903). — [2]) Wied. Ann. 6, 73 (1879).

bei der ersten und letzten Lösung von HNO_3 zuletzt (von 200 bezw. 235° C. an) eine Abnahme angedeutet und zeigte die mittlere Lösung von HCl zwischen 104° und 140° C. einen Uebergang von Anwachsen durch Abnehmen zu fernerem Anwachsen.

Herr Sack[1]) untersuchte drei Lösungen von Kupfervitriol und fand, dass alle ein Maximum der Leitfähigkeit erreichten. Die Temperatur, bei der das Maximum eintrat, stieg mit dem Prozentgehalt an Salz, sie betrug für die Gehalte 0,32, 0,5, 0,64 gegen 94°, 95°, 96° C. Ein Anwachsen der Leitfähigkeit und nachheriges Abnehmen für die von ihnen geprüften Salze ist offenbar auch in den Ergebnissen der Herren Noyes und Coolidge angedeutet.

Zu gleichen Ergebnissen ist Herr Arrhenius[2]) für unterphosphorige Säure (1,014 normale Lösung) und Phosphorsäure (3 × 0,98 normale Lösung) gelangt. Das Maximum befand sich bei etwa 54° bezw. 74° C.

Für tiefe Temperaturen liegen hier nur wenige Bestimmungen vor. Herr Kunz[3]) untersuchte Lösungen von H_2SO_4, $CaCl_2$, NaHO in den Concentrationen von 19 bis 70, 25,5 bis 30, 27 bis 32,7 Gew.-Proc. und bis zu Temperaturen, die je nach der Concentration bis gegen — 70° C. reichten. Er fand bei allen eine stete Abnahme der Leitfähigkeit mit fallender Temperatur und meint, dass alles darauf deute, dass die Leitfähigkeit im absoluten Nullpunkte verschwinde. Man kann dieses zugeben, und es verstärkt den Gegensatz zwischen den Elektrolyten und Metallen.

Alle diese Angaben betreffen wässerige Lösungen.

Für Lösungen in Aether hat Herr Cattaneo[4]) im Temperaturintervall 0° bis 30° C. bei allen von ihm untersuchten Stoffen, Salzsäure, Amylalkohol, Chloralhydrat, Zinnjodür, Quecksilberjodid und -chlorid, Amylnitrit, Salicylsäure, Eisenchlorür, Cadmiumjodid, Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur festgestellt. Der Temperaturcoëfficient war von der Grössenordnung des Coëfficienten der wässerigen Lösungen.

Bedeutungsvoller sind die Ermittelungen des Herrn Walden[5]) für Lösungen in Schwefeldioxyd. Er arbeitete zunächst in niedrigen Temperaturen, die in einzelnen Fällen bis zu — 75° C. gingen. Er findet auch hier Darstellbarkeit durch eine quadratische Gleichung. Ich theile seine sehr interessante Schlusstabelle mit. Gesetzt ist für die moleculare Leitfähigkeit

$$\mu = \mu_0 + A\tau + B\tau^2,$$

und es ergab sich:

---

[1]) Wied. Ann. 43, 212 (1891). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 113 (1889). — [3]) Ibid. 42, 591 (1903). — [4]) Beibl. 17, 1085. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 185 ff. (1902).



Substanz	$10^{-3}\varphi$	μ_0	A	B	μ_{max} bei °C. ber.	μ_{max} bei °C. beob.	Temperatur-intervall
KJ	120,3	61,54	—0,2709	—0,006 306	—21,5	—20	0 bis —67
„	12,1	42,73	—0,1388	—0,003 971	—17,5	—20 bis —23	0 „ —65
$NC_7H_7H_2Cl$	10,8	6,01	—0,1081	—0,000 687	—78,7	—70	0 „ —70
$S(CH_3)_3J$.	33,7	86,21	+0,1070	—0,004 854	+11,0	+5	+10 bis —74
NH_4CNS .	101,4	35,58	—0,3498	—0,003 837	—45,6	—39 bis —48	0 „ —75
„ .	10,1	7,73	—0,0673	—0,001 047	—35,3	—43	0 „ —72
$N(C_2H_5)_4J$.	94,6	115,5	+0,4450	—0,006 500	+34,2	+7	+7 „ —24
$N(CH_3)_4Cl$.	109,6	99,83	+0,0910	—0,008 500	+5,4	0 bis +7	+7 „ —24

Die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der μ, erreichen nur in wenigen Fällen 1 Proc. Auffallend nun ist, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nicht ständig wächst, sondern von tiefen zu höheren Temperaturen ein Maximum erreicht und dann wieder fällt.

Nach Herrn Walden setzt sich dieses Fallen, wenn die Temperatur über die Grenztemperatur steigt, noch in die höheren Temperaturen fort. Er hat dieses für mehrere Lösungen in Schwefeldioxyd nachgewiesen und ist dabei zu dem sehr bemerkenswerthen Ergebniss gelangt, dass die Leitfähigkeiten bis zur kritischen Temperatur der betreffenden Lösungen fallen und bei dieser Null werden, oder zu fast unmerklichen Werthen herabsinken. So fand er:

Lösung	HCl (bei — 10° gesättigt)	C_9H_7N	$N(C_5H_{11})_3HJ$ ($10^{-3}\varphi = 51$)
Kritische Temp.	158	175	160
$10^5 \times \varkappa$	0,0	0,9	0,2

Lösung	$N(C_7H_7)H_2Cl$ ($10^{-3}\varphi = 11$)	$S(CH_3)_3J$ ($10^{-3}\varphi = 34$)
Kritische Temp.	158,5	> 140
$10^5 \times \varkappa$	0,7	< 0,2 .

und zieht den Schluss, „dass die elektrolytische Dissociation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand gebunden ist“. Er fügt hinzu: „Wenn man ohne jede vorgefasste Meinung das Problem betrachtet, so wird man doch zugeben, dass dieses Resultat unerwartet erscheint: es ist ja unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur derselbe Elektrolyt in demselben Ionisirungmittel gelöst, es hat sich nur die Concentration der Lösung auf die Hälfte oder auf ein Drittel vermindert, da das Volumen bei der kritischen Temperatur auf das Doppelte oder Dreifache gestiegen ist — trotzdem tritt ein Verlust der elektrolytischen Dissociation ein. Es muss also der flüssige Zustand als solcher alle diejenigen Factoren besitzen, welche den gasförmigen Molekeln abgehen und die notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Ionenspaltung bilden“. Ich glaube nicht, dass man sich beim Uebergang durch den kritischen Zustand so bestimmt hierüber ausdrücken darf, weil dieser Uebergang auch für die Leitfähigkeit ein all-

mählicher ist. Lange bevor dieser Zustand erreicht ist, die Lösung also noch durchaus flüssig ist, findet sich die Leitfähigkeit schon sehr beträchtlich herabgesetzt. Es scheint lediglich die durch die Temperaturerhöhung allmählich herbeigeführte Moleculaänderung entscheidend zu sein. Allein für die obige Betrachtung genügt ja schon die Thatsache, dass reine Flüssigkeiten Elektrolyte sein können und es thatsächlich sind, während ihre Dämpfe fast als absolute Nichtleiter sich erweisen.

Von früheren entsprechenden Untersuchungen erwähne ich, dass Herr Maltby für eine Lösung von HCl in Aether gleichfalls eine ständige Abnahme der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur bis zur kritischen Temperatur (197°) erwiesen hat, die Leitfähigkeit besass bei dieser Temperatur kaum $^1/_{38}$ ihres Werthes bei 20° C. Eine wässerige Lösung von KCl zeigte diese Erscheinung nicht, sondern die Leitfähigkeit wuchs bis zu 237° (höhere Temperaturen wurden nicht erzielt), wie vorher aus den Versuchen von Noyes und Coolidge geschildert ist.

Dann sind vor Allem die gleichfalls schon vorher ausgeführten Versuche des Herrn Hagenbach [1]) zu erwähnen. Als Lösungsmittel hat, wie bei Herrn Walden, Schwefeldioxyd gedient. Untersucht sind Natriumjodid, Kaliumjodid, -bromid, -chlorid. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse:

Temperatur °C.	Leitfähigkeit			
	Na J 1,6 Proc.	K J 1,4 Proc.	K Br 1,2 Proc.	K Cl 0,47 Proc.
18 oder 20	$4,5 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-5}$
100	1,0	1,1	0,29	1,1
105	0,65	0,80	0,27	0,95
110	0,40	0,54	0,23	0,83
115	0,25	0,42	0,19	0,72
120	0,15	0,32	0,15	0,62
125	0,093	0,24	0,13	0,54
130	0,055	0,17	0,10	0,46
135	0,034	0,13	0,080	0,39
140	0,020	0,10	0,056	0,32
145	0,010	0,074	0,036	0,25
150	0,0047	0,051	0,021	0,16
155	0,0028	0,019	0,0069	0,037
156	0,0023	0,0083*	0,0052*	0,0097*
157	0,0018	—	—	—
158	0,0013	—	—	—
158,5	0,00096	—	—	—
159	0,00045*	0,0069	—	—

[1]) Drude's Ann. f. Phys. 5, 276 (1901).

Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen sind bei der kritischen Temperatur der betreffenden Lösung erhalten. Im Wesentlichen stimmen die Ergebnisse des Herrn Walden mit diesen überein. Die Leitfähigkeit nimmt stetig ab und geht stetig in die dem Dampfzustande zukommende über; absolut Null wird sie jedenfalls im kritischen Zustande nicht, so wenig wie in Herrn Walden's Versuchen. Die relativen Aenderungen mit wachsender Temperatur sind in der Nähe des kritischen Zustandes viel stärker als vor diesem Zustande und nach ihm. Sie betragen im Intervall 100° bis 140° für die genannten Salze — 0,024, — 0,023, — 0,020, — 0,018 für je 1° C., dagegen beim Durchgang durch den kritischen Zustand — 0,65, — 0,56, — 0,25, — 0,59. Später sind diese Aenderungen — 0,08, — 0,13, — 0,15, — 0,03.

Für Lösungen von Silbernitrat in Wasser, Aethylalkohol, Methylalkohol und Mischungen dieser Alkohole mit Wasser geben die Herren Jones und Bassett[1]) folgende nicht uninteressante Zusammenstellung des Werthes der Leitfähigkeit λ_0, bei 0° und der Temperaturcoëfficienten λ' (in $\lambda = \lambda_0 + \lambda'\tau$) zwischen 0 und 25°:

$10^{-3}\,\varphi$	H_2O		C_2H_6O		CH_4O	
	λ_0	λ'	λ_0	λ'	λ_0	λ'
10	55,7	1,75	7,1	—	26,0	0,39
20	58,6	1,88	8,9	0,21	32,6	0,48
40	63,1	1,88	11,5	0,21	39,7	0,55
80	63,2	2,10	13,3	0,28	45,3	0,71
160	65,4	2,14	15,2	0,35	51,1	0,77
320	69,9	2,21	17,1	0,38	56,7	0,94
640	71,1	2,20	19,4	0,49	61,4	1,70
1280	70,6	2,19	—	—	—	—

$10^{-3}\,\varphi$	$H_2O + {}^1/_4\,C_2H_6O$		$H_2O + {}^1/_2\,C_2H_6O$		$H_2O + {}^3/_4\,C_2H_6O$	
	λ_0	λ'	λ_0	λ'	λ_0	λ'
20	—	—	15,3	0,91	13,1	0,56
40	26,0	1,35	15,8	0,96	14,3	0,65
80	26,6	1,44	17,0	1,02	16,8	0,67
160	26,5	1,49	17,9	1,09	19,5	0,66
320	28,7	1,45	19,1	1,12	18,0!	0,84
640	28,4	1,58	19,9	1,18	19,4	0,83
1280	—	—	20,8	1,28	—	—

[1]) American chemical Journal **32**, 411 (1904). Weitere Untersuchungen an anderen Salzen ebenda S. 522.

$10^{-3}\varphi$	$H_2O + {}^1/_4\,CH_4O$		$H_2O + {}^1/_2\,CH_4O$		$H_2O + {}^3/_4\,CH_4O$	
	λ_0	λ'	λ_0	λ'	λ_0	λ'
20	—	—	27,3	1,04	28,0	0,81
40	35,6	1,48	28,6	1,13	30,0	0,89
80	36,9	1,54	29,9	1,19	32,8	0,97
160	39,0	1,61	31,5	1,27	35,2	1,02
320	41,0	1,68	32,3	1,34	35,7	1,10
640	41,2	1,71	34,7	1,36	40,3	1,17
1280	—	—	—	—	—	—

Man ersieht aus diesen Zahlen Folgendes. Im Allgemeinen wächst der Einfluss der Temperatur mit der Verdünnung. Relativ zur Leitfähigkeit bleibt er bei Lösungen in Wasser mit 0,031, und in Aethylalkohol mit 0,024 ziemlich constant, bei solchen in Methylalkohol steigt er jedoch erheblich, von 0,015 bis 0,028. Für hohe Verdünnungen ist der relative Temperatureinfluss um so bedeutender, je geringer die Leitfähigkeit sich erweist. Für die Lösungen in den Mischungen gilt im Durchschnitt das gleiche. Ferner entsprechen die Zahlen auch annähernd dem Verhältniss, in welchem Wasser mit dem betreffenden Alkohol gemischt ist, jedoch sind auch erhebliche Ausnahmen vorhanden. So sind die Werthe von λ' bei $10^{-3}\varphi = 640$ für 50- und 75 proc. [1]) Methylalkoholmischungen viel zu klein im Verhältniss zur entsprechenden Zahl für reinen Methylalkohol. Ausserdem zeigt sich, dass auch die Leitfähigkeiten nicht einfach den Mischungsverhältnissen der Alkohole mit Wasser folgen; es finden sich bei beiden Alkoholen Minima zwischen 50 und 75 Proc. des betreffenden Alkohols, bei Lösungen in Mischungen mit Aethylalkohol tritt dann noch ein Maximum ein zwischen 75 und 100 Proc. (S. 538).

Aus allem bis jetzt vorliegenden Material gewinnt man den Eindruck, dass, um welches Elektrolyt und welches Lösungsmittel es sich auch handeln mag,

1. die Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur ausgehend vom absoluten Nullpunkt anwächst, ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Bei Wasser als Lösungsmittel liegt das Maximum anscheinend in sehr hoher Temperatur, weshalb in wässerigen Lösungen wesentlich Anwachsen der Leitfähigkeit in Frage kommt. Bei Aether, Schwefeldioxyd und wohl noch bei anderen Lösungsmitteln, kann die Temperatur des Maximums tief unter Null sinken, so dass es sich alsdann wesentlich um Abnahme der Leitfähigkeit handelt;

2. der Durchgang der Lösung vom festen durch den flüssigen und vom flüssigen durch den kritischen und Dampfzustand keine plötz-

---

[1]) Es ist leider nicht gesagt, ob die Verhältnisszahlen sich auf Gewicht oder Volumen beziehen. Wahrscheinlich trifft das letztere zu, wie aus einer anderen Arbeit des Herrn Jones zu ersehen ist.



liche Aenderung in der Grösse der Leitfähigkeit herbeiführt. Doch scheint im flüssigen Zustande, sowohl an der Grenze des festen als an der des dampfförmigen (kritischen) eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur zu bestehen, als auf den anderen Seiten dieser Grenzen (fest oder dampfförmig) und in der Mitte des flüssigen Zustandes.

Eine rationellere Formel für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur, ist für Wasser nach Herrn F. Kohlrausch bereits angegeben. Herr Arrhenius [1]) hat einer anderen Formel eine gewisse theoretische Unterlage verliehen. Die Leitfähigkeit ist durch zwei Factoren bedingt, den Grad der Dissociation und die Beweglichkeit der Ionen, welch letztere von der inneren Reibung der Lösung abhängt. Ich werde seine Ableitung später vorführen. Die Formel selbst lautet:

$$\lambda = A e^{-b\tau}(1 + \alpha\tau).$$

Sie giebt ein Maximum der Leitfähigkeit für

$$\tau = \left(\frac{\alpha}{b} - 1\right)\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{b} - \frac{1}{\alpha}.$$

Aus seinen bereits erwähnten Versuchen an unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure berechnet er $b = 0{,}009\,92$, $\alpha = 0{,}014\,55$ bezw. $b = 0{,}0822$, $\alpha = 0{,}01455$ und erhält damit für die Temperaturen der Maxima 57° und 78°, was mit den beobachteten Temperaturen 54° und 74° gut übereinstimmt. Unter Benutzung anderweitig erhaltener Ergebnisse berechnet er sodann diese Temperatur für eine Reihe von Elektrolyten in Wasser gemäss folgender Zusammenstellung:

Elektrolyt	Gehalt	α	b	τ_{max}
$CHCl_2COOH$	0,2	0,0162	0,0083	81
HF	0,2	0,0162	0,0117	56
C_3H_7COOH	0,2	0,0162	0,0042	195
HNO_3	0,5	0,0157	0,0014	668
NaOH	0,5	0,0213	0,0011	852
$^1/_2\,CuSO_4$	0,5	0,0256	0,0058	151
KJ	0,5	0,0231	0,0024	391
NaCl	0,5	0,0253	0,0012	808

Da die kritische Temperatur des Wassers gegen 370° C. beträgt, können die hohen Zahlen bei HNO_3, NaOH, KJ und NaCl gegen den Werth der Formel misstrauisch machen. Auch fand Herr Sack, wie bemerkt, die Temperatur des Maximums für $^1/_2\,CuSO_4$ bei etwa 95° statt 151°. In der That soll auch die Arrhenius'sche Formel nach den Herren Hagenbach und Sack nicht geeignet sein, den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur in weiten Intervallen darzustellen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 114 (1889).



Gleichwohl wird man ihr einen gewissen Werth nicht absprechen dürfen, schon weil ihr wenigstens eine bestimmte, ganz plausible Ansicht zu Grunde liegt.

Die Herren Bousfield und Lowry [1]) haben die Arrhenius'sche Formel erweitert, indem sie schreiben:

$$\lambda = \lambda_0 \, 10^{-a\tau}(1 + b\tau)^n.$$

Geprüft ist sie von ihnen an Natronlauge in stark variirender Concentration und Temperatur. Ich theile, weil es sich um sehr eingehende Untersuchungen handelt, zwei Tabellen mit. Die erste thut die Uebereinstimmung der Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen mit den aus der Formel zu berechnenden Zahlen dar:

Normallösung = 3,85 Gew.-Proc. $a = 0{,}003\,182$, $b = 0{,}013\,56$, $n = 2{,}493$				Lösung 40,4 Gew.-Proc. $a = 0{,}006\,03$, $b = 0{,}0248$, $n = 4{,}107$			
τ	$K = \frac{\lambda}{\lambda_{18^0}}$			τ	$K = \frac{\lambda}{\lambda_{18^0}}$		
° C.	beob.	ber.	Differenz	° C.	beob.	ber.	Differenz
0,8	0,6759	0,6759	0,0000	0,76	0,3004	0,3013	— 0,0009
5,0	0,7519	0,7514	+ 0,0005	4,97	0,4235	0,4242	— 0,0007
10,4	0,8531	0,8539	— 0,0008	10,38	0,6248	0,6254	— 0,0006
18,0	1,0000	1,003	— 0,003	18,0	1,000	1,000	0,000
29,1	1,226	1,228	— 0,002	29,1	1,760	1,754	+ 0,006
40,05	1,453	1,455	— 0,002	40,05	2,762	2,748	+ 0,014
50,15	1,674	1,671	+ 0,003	50,15	3,889	3,884	+ 0,005
59,91	1,875	1,879	— 0,004	59,91	5,176	5,166	+ 0,010
71,37	2,121	2,121	0,000	69,94	6,651	6,649	+ 0,002
80,00	2,303	2,299	+ 0,004	80,00	8,276	8,277	— 0,001
89,89	2,496	2,498	— 0,002	89,89	9,960	9,978	— 0,018
100,2	2,697	2,697	0,000	100,2	11,84	11,83	+ 0,01

Und diese Uebereinstimmung der beobachteten Zahlen mit den berechneten ist zweifellos eine gute. Die folgende Tabelle stellt die Abhängigkeit der Constanten a, b, n der Formel von der Concentration fest:

Dass aus K_{100^0}, berechnet, für b dieselben Zahlen sich ergeben, wie aus K_{50^0} ermittelt, bedeutet eine gewisse Gewähr für die Brauchbarkeit der Formel. Im Uebrigen steigen die Constanten a und n mit wachsender Concentration, woraus folgt, dass die Ionisirung stetig abnimmt, der reciproke Werth, Reibung (die Fluidität) und ihre Abhängigkeit von der Temperatur stetig zunimmt. Die Constante b fällt erst, um dann zu wachsen.

[1]) Phil. Trans. 204, 253 (1905).



P	$1000\,\eta_{18}$	$a \times 10^5$	n	b			$\tau_{\lambda=0}$	$\tau_{\lambda=max}$
				aus K_{100}	aus K_{50}	Differenz	$-\frac{1}{b}$	
0,0	0,0	0	1,542	0,0269	0,0277	— 0,0008	—	—
3,85	1,000	304	2,347	0,01450	0,01446	+ 0,00004	— 69,06	—
10,56	3,058	362	3,049	0,01200	0,01216	— 0,00016	— 82,10	284
14,96	4,349	397	3,308	0,01241	0,01254	— 0,00013	— 80,16	281
19,96	6,078	443	3,566	0,01359	0,01362	— 0,00003	— 73,45	276
26,68	8,615	506	3,844	0,01635	0,01652	— 0,00017	— 60,85	270
29,76	9,855	538	3,953	0,01788	0,01784	+ 0,00004	— 55,99	263
34,43	11,82	589	4,102	0,02063	0,02054	+ 0,00009	— 48,58	254
39,72	14,17	647	4,252	0,02369	0,02356	+ 0,00013	— 42,30	243
40,40	14,47	655	4,269	0,02416	0,02410	+ 0,00006	— 41,44	242
43,56	15,94	692	4,350	0,02579	0,02578	+ 0,00001	— 38,78	234
46,74	17,46	730	4,426	0,02712	0,02716	— 0,00004	— 36,79	226
49,68	18,90	765	4,492	0,02879	0,02872	+ 0,00007	— 34,78	220

Die beiden letzten Spalten stellen noch die Temperaturen fest, bei denen die Leitfähigkeit verschwindet oder ihren höchsten Werth erreicht. Die ersteren Temperaturen sinken erst mit wachsender Concentration, um dann zu steigen, die letzteren sinken ständig. Welche Realität ihnen zukommen, lässt sich nicht sagen. Doch fällt es jedenfalls auf, dass für die concentrirteste Lösung schon bei etwa 35° unterhalb der tiefsten Beobachtungstemperatur die Leitfähigkeit verschwinden soll. Auch muss es als unerwartet bezeichnet werden, dass gerade den Lösungen geringster Concentration die tiefsten Temperaturen verschwindender Leitfähigkeit zukommen, während diese doch zuerst die Fluidität verlieren. Man wäre eigentlich anzunehmen geneigt, dass die betreffenden Temperaturen den zuerst einzuschlagenen Gang beibehalten müssen. Und darin spricht sich freilich der Charakter der Formel lediglich als einer Interpolationsformel aus.

Soweit die Dissociation in Frage kommt, mag die Arrhenius'sche Formel für die Abhängigkeit von der Temperatur zutreffend sein. Hinsichtlich der Reibung werden wir im nächsten Abschnitt sehen, dass eine rationellere Darstellung geboten wäre durch die Function

$$\frac{1}{\alpha\,\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_1} + \beta\vartheta},$$

woselbst ϑ' die kritische Temperatur der Lösung bedeutet, ϑ_1 die Erstarrungstemperatur, vielleicht auch die absolute Temperatur 0° und α und β Constanten (in Bezug auf die Temperatur) sind. In nicht zu grosser Nähe der kritischen Temperatur darf man das mit β multipli-

cirte Glied fortlassen, weil β gegen α nicht bedeutend ist. Alsdann wäre also

$$\lambda = \lambda_0 \, 10^{-a\tau} \frac{\tau - \tau_1}{\tau' - \tau}.$$

Ueber die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Lösungen vom Drucke liegen mehrere Versuchsreihen vor.

Eine Reihe rührt von Herrn Fanjung[1]) her, umfasst Drucke von 1 bis 260 Atm. und bezieht sich auf verdünnte wässerige Lösungen von Salzsäure und einer Reihe organischer Säuren und deren Natriumsalze. In allen Fällen zeigte sich ein stetes Anwachsen der Leitfähigkeit mit steigendem Druck, und zwar diesem fast proportional, doch nach oben hin mit Neigung zur Abnahme des Anwachsens. Die Stärke des Anwachsens nahm in einzelnen Fällen mit der Verdünnung zu, in anderen ab. Salzsäure und die Salzlösungen zeigten die geringste Aenderung des Leitvermögens, Apfelsäure, Ameisensäure und Propionsäure die grösste.

Setzt man

$$\mu = \mu' + ap, \quad \mu = \mu'(1 + a'p)$$

und rechnet p in Atmosphären, so war der Coëfficient a bezw. a' durchschnittlich bei etwa 15° C.:

Substanz	a				a'			
	$10^{-3}\varphi = 4$	$10^{-3}\varphi = 16$	$10^{-3}\varphi = 256$	$10^{-3}\varphi = 1024$	$10^{-3}\varphi = 4$	$10^{-3}\varphi = 16$	$10^{-3}\varphi = 256$	$10^{-3}\varphi = 1024$
Ameisensäure . .	0,003	0,0065	0,0231	—	0,00030	0,00033	0,00033	—
Essigsäure	0,001	0,0021	0,0083	—	0,00031	0,00038	0,00040	—
Propionsäure . . .	—	0,0041	0,0155	—	—	0,00088	0,00083	—
Buttersäure . . .	0,0008	0,0022	0,0100	—	0,00033	0,00044	0,00056	—
Milchsäure	0,003	—	—	0,0350	0,00042	—	—	0,00035
Isobuttersäure . .	0,0021	0,0045	0,0162	—	0,00088	0,00092	0,00086	—
Bernsteinsäure . .	—	0,0040	0,0120	—	—	0,00040	0,00031	—
Apfelsäure	0,0105	0,0360	0,0650	—	0,00085	0,00077	0,00075	—

Deutlich tritt das Anwachsen des absoluten und zum Theil auch des relativen Druckcoëfficienten mit der Verdünnung zu Tage. Es sind aber hinsichtlich des relativen Druckcoëfficienten zwei Gruppen in den Elektrolyten zu unterscheiden: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure geben im Durchschnitt für $a' \times 10^5$ die Werthe 32, 36, 44, 39, 36; Propionsäure, Isobuttersäure, Apfelsäure dagegen 86, 89, 79. Die Zahlen sind stark verschieden und ihr Gang bei verschiedenen Verdünnungen ist entgegengerichtet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 673 (1894).



Eingehende Untersuchungen verdanken wir Herrn Tammann[1]. Im Verein mit Herrn Bogojawlensky bestimmte er den Druckeinfluss bei 0° C. auf die Leitfähigkeit von Wasser und von wässerigen Lösungen bis zu Drucken von nahezu 500 Atm. Bei Wasser erwies sich dieser Einfluss als stark abhängig von dem Grade seiner Reinheit, und zwar nahm er mit wachsender Reinheit ab; wenn die Leitfähigkeit in Folge grösserer Reinheit auf etwa die Hälfte fiel, verringerte sich auch dieser Einfluss um etwa die Hälfte bis ein Drittel. Für Lösungen stieg der Einfluss des Druckes bei einigen Elektrolyten an mit wachsender Verdünnung, bei anderen dagegen nahm er ab. Zwei typische Beispiele sollen dieses erläutern. Die erste Spalte enthält die Drucke p in Drucken des kg auf 1 qcm, die folgenden Spalten geben die zugehörigen Werthe für $q = 100 \frac{\varkappa_p - \varkappa_{p=1}}{\varkappa_{p=1}}$.

p	Salzsäure				Ammoniakhydroxyd		
	$10^{-3}\varphi = 500$	$10^{-3}\varphi = 1000$	$10^{-3}\varphi = 5000$	$10^{-3}\varphi = 50\,000$	$10^{-3}\varphi = 100$	$10^{-3}\varphi = 1000$	$10^{-3}\varphi = 10\,000$
1	—	—	—	—	—	—	—
100	2,11	1,94	2,43	5,87	7,19	7,24	5,35
200	4,00	3,87	5,15	11,30	14,84	15,19	10,14
300	5,86	5,72	8,05	16,40	22,46	20,56	14,13
400	7,56	6,74	10,5	21,74	30,56	28,34	17,99
500	9,46	9,33	12,9	26,99	38,80	34,98	21,68

Man sollte annehmen, dass der Druckeinfluss mit wachsender Verdünnung der Lösung sich dem auf die Leitfähigkeit des Wassers nähert, also die Zahlen ungefähr von der Grössenordnung sind, die für Salzsäurelösungen bei $10^{-3}\varphi = 50\,000$ sich angegeben finden. Allein schon die Zahlen für Ammoniakhydroxyd bei $10^{-3}\varphi = 10\,000$ zeigen sich kleiner als die für Salzsäure bei $10^{-3}\varphi = 50\,000$ verzeichneten. Noch geringfügigere Zahlen finden sich für Ferrocyankalium:

$10^{-3}\varphi$	$p = 1$	100	200	300	400	$500 = p$
1	—	2,47	5,30	6,94	8,98	10,96
10	—	1,61	3,25	4,04	6,50	8,26
100	—	1,61	3,25	4,04	6,50	8,26

Wie das zu verstehen ist, vermag ich nicht zu sagen.

Im Uebrigen nimmt der Einfluss des Druckes mit wachsendem Druck bald zu, bald ab, und zwar nicht bloss je nach dem Elektrolyt, sondern auch für das gleiche Elektrolyt je nach der Concentration.

[1] Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 457 ff. (1898), woselbst auch Literatur.

Später hat Herr Tammann[1]) allein noch entsprechende Beobachtungen bis zu Drucken in der Nähe von 4000 Atm. ausgeführt, und zwar für Chlornatrium und Essigsäure und bei Temperaturen in der Nähe von 0, 20, 40° C. In allen Fällen nahm der Einfluss des Druckes ab mit wachsender Temperatur. Ferner lässt bei Chlornatriumlösung der Gang der Ergebnisse sogar schliessen, dass mit steigendem Druck und steigender Temperatur der Sinn des Einflusses des Druckes sich allmählich ins entgegengesetzte wandelt. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, ausser den Drucken sind die Verhältnisse $\frac{\sigma_p}{\sigma_{p=1}}$ der Widerstände angegeben. Die Verdünnung war in allen Fällen $10^{-3}\varphi = 10$:

p	Chlornatrium			Essigsäure		
	$\tau = 0{,}06°$ C.	$\tau = 20{,}05°$ C.	$\tau = 40{,}07°$ C.	$\tau = 0{,}11°$ C.	$\tau = 20{,}14°$ C.	$\tau = 40{,}07°$ C.
1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
500	0,925	0,956	0,973	0,855	0,855	0,862
1000	0,889	0,932	0,958	0,734	0,738	0,742
1500	0,869	0,918	0,949	0,644	0,650	0,653
2000	0,858	0,912	0,943	0,582	0,582	0,588
2500	0,854	0,910	0,944	0,526	0,526	0,532
3000	0,855	0,910	0,947	0,487	0,487	0,490
3500	0,857	0,912	0,952	0,460	0,447	0,454
4000	0,858	0,915	0,956	0,430	0,410	0,420

Ueber die Leitfähigkeit der Gemische von Elektrolyten lässt sich im voraus nichts aussagen, da hier vieles sowohl von der physikalischen, wie von der chemischen Einwirkung der Elektrolyte auf einander abhängt. Ich werde hierüber später im Zusammenhang mit den theoretischen Erörterungen sprechen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes habe ich noch einige Regeln zu behandeln, die von Herrn Ostwald aufgefunden sind, und die man bisher nur als reine Erfahrungsregeln zu geben vermag. Herr Ostwald[2]) ermittelt, dass der Unterschied der Leitfähigkeit der Salze in Wasser bei hoher Verdünnung gegen die Leitfähigkeit bei geringer mit der Basicität der betreffenden Säure bezw. der Säurigkeit — sit venia verbo — der betreffenden Base anwächst. Nimmt man als Maass den Unterschied zwischen den Werthen des λ bei $10^{-3}\varphi = 1024$ und $10^{-3}\varphi = 32$, so beträgt er bei den Salzen einbasischer Säuren zwischen 9 und 15, bei denen zweibasischer dagegen fast das doppelte und noch mehr bei Säuren noch höherer Basicität. Ich führe einige Beispiele an, indem

[1]) Wied. Ann. 69, 767 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 105 (1887).



ich die betreffenden Zahlen nach dem so oft erwähnten Werke von F. Kohlrausch und Holborn berechne. Die Temperatur ist 25° C. Die Zahlen sind $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$:

KCl	13,4	$NaCl$	12,7	$RbCl$	13,0	TlF	14,2
$KClO_3$	12,6	$NaClO_3$	11,0	$CsCl$	14,1	$TlNO_3$	13,9
$KClO_4$	12,5	$NaClO_4$	12,3	$LiCl$	12,3	$TlClO_3$	11,8
KBr	13,3	$NaBr$	12,8	$LiClO_3$	10,3	$TlClO_4$	14,4
$KBrO_3$	11,9	NaJ	14,3	$LiClO_4$	11,6	NH_4N_3	9,9
KJ	13,0	$NaJO_3$	10,9	$LiMnO_4$	14,3		
KJO_3	11,9	NaH_4JO_6	11,2	LiJ	10,7		
KNO_3	13,8	$NaFl$	11,0	$LiNO_3$	10,8		
KNO_2	19,2	$NaNO_3$	11,9				

In dem Heer der organischen Natriumsalze und vieler anderer organischer Salze liegt die entsprechende Zahl für einwerthige Säuren zwischen 9 und 14. Kurz, wenn die Grösse der Zahl sich auch nach dem Salze selbst richtet, so ist doch die Grössenordnung immer die gleiche. Ausnahmen kommen vor, jedoch vereinzelt; so zeigt das Aethylendiamin-monochlorhydrid die abnorm hohe Zahl 44,9.

Für mehrwertige Säuren dagegen haben wir:

$\frac{1}{2}K_2SO_4$	24,8	$\frac{1}{2}Na_2H_3JO_6$	33,6	$\frac{1}{2}Tl_2HAsO_4$	11,1	$\frac{1}{2}Ba(MnO_4)_2$	21,0
$\frac{1}{2}K_2CrO_4$	20,8	$\frac{1}{2}Na_2HPO_4$	15,6	$\frac{1}{2}Tl_2SO_4$	33,3	$\frac{1}{2}Ba(SO_3)_2$	48,3
$\frac{1}{2}K_2Cr_2O_7$	7,6	$\frac{1}{2}Na_2MoO_4$	20,3	$\frac{1}{2}Tl_2S_2O_6$	38,9	$\frac{1}{2}BaH_4(PO_4)_2$	19,9
$\frac{1}{2}K_2SO_3$	24,2	$\frac{1}{2}Na_2SeO_4$	20,3	$\frac{1}{2}Tl_2SeO_4$	31,0	$\frac{1}{2}PbCl_2$	42,1
$\frac{1}{2}K_2PtCl_6$	21,3	$\frac{1}{2}Na_2HAsO_4$	18,0	$\frac{1}{2}Tl_2SeO_3$	47,8	$\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$	27,6
$\frac{1}{2}K_2S_2O_8$	26,8	$\frac{1}{2}Na_2B_4O_7$	14,4	$\frac{1}{2}Tl_2CO_3$	49,9	$\frac{1}{2}NiCl_2$	19,9
$\frac{1}{2}K_2Hg(SO_3)_2$	23,4	$\frac{1}{2}Na_2B_2O_4$	15,6	$\frac{1}{2}MgCl_2$	19,2	$\frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$	20,1
$\frac{1}{3}K_3Fe(CN)_6$	33,9	$\frac{1}{2}Na_2SO_3$	20,1	$\frac{1}{2}MgBr_2$	19,2	$\frac{1}{2}NiSO_4$	50,8
$\frac{1}{3}K_3Cr(CN)_6$	32,4	$\frac{1}{2}Na_2Hg(SO_3)_2$	22,0	$\frac{1}{2}Mg(NO_3)_2$	21,0	$\frac{1}{2}CoCl_2$	19,4
$\frac{1}{4}K_4Fe(CN)_6$	47,1	$\frac{1}{2}Na_2Pt(CN)_4$	19,8	$\frac{1}{2}Mg(JO_3)_2$	20,9	$\frac{1}{2}Co(NO_3)_2$	18,8
		$\frac{1}{2}NaKSO_4$	20,3	$\frac{1}{2}MgSO_4$	43,9	$\frac{1}{2}CoSO_4$	48,7
		$\frac{1}{3}Na_3H_2JO_6$	20,3	$\frac{1}{2}MgSeO_4$	39,9	$\frac{1}{2}Cu(NO_3)_2$	17,3
		$\frac{1}{3}Na_3PO_4$	17,9	$\frac{1}{2}MgCrO_4$	38,4	$\frac{1}{4}(NH_3)_6PtCl_4$	55
		$\frac{1}{3}Na_3AsO_3$	(—3,9?)	$\frac{1}{2}MgS_2O_3$	41,1	$\frac{1}{6}Al_2(SO_4)_3$	56,1
		$\frac{1}{3}Na_3AsO_4$	25,4	$\frac{1}{2}MgPt(CN)_4$	38,5	$\frac{1}{6}Cr_2(SO_4)_3$	60,7
		$\frac{1}{4}Na_4P_2O_7$	38,2	$\frac{1}{4}Mg_2Fe(CN)_6$	57,8		
		$\frac{1}{5}Na_5JO_6$	14,6				

Durchnittlich steigt also bei diesen unorganischen Salzen in der That die Leitfähigkeitsdifferenz mit der Werthigkeit der Säure. Indessen ist hier die Regelmässigkeit nicht so gross wie bei den einwerthigen Salzen. So liegt die Differenz für zweiwerthige Säuren zwischen 7,6 und 50,8, wenn auch die Zahlen zwischen 20 und 30 überwiegen. Auffallend kleine Zahlen geben die Arsensalze, Borsalze, dann die Phosphorsalze und die Salpetersalze, auffallend hohe die Schwefelsalze. Doch finden sich immer Ausnahmen; die Zahlen für die Sulfate liegen z. B. zwischen 24,8 und 50,8. Kobaltchlorid giebt 19,4, aber Bleichlorid 42,1, für Kupfernitrat findet sich 17,3, für Bleinitrat

27,6. Auch kommen Zahlen vor, die selbst unter diejenigen für die einwerthigen Salze sinken, wie bei $^1/_2\,K_2Cr_2O_7$ mit 7,6, bei $^1/_3\,Na_3AsO_3$ gar mit — 3,9! Das fünfwerthige Na_5JO_6 giebt nur 14,6 u. s. f.

Besser entsprechen der Regel die organischen Salze mehrwerthiger organischer Säuren. Ich verweise auf die Zusammenstellung des Herrn Bredig [1]). Bei 27 Dinatriumsalzen liegt die Differenz zwischen 17 und 22, bei 5 dreiwerthigen Trinatriumsalzen zwischen 30 und 33, bei 4 Tetranatriumsalzen zwischen 38 und 43, ein fünfwerthiges Natriumsalz, $^1/_5\,Na_5C_5NC_5O_{10}$., giebt 54, für ein sechswerthiges $^1/_6\,Na_6C_6C_6O_2$ folgt 58.

Ueberhaupt scheint die Ostwald'sche Regel auf organische Salze eher Anwendung zu finden als auf anorganische. Sie gilt dort auch für die Salze organischer Basen, wofür Herr Bredig an 90 Beispiele anführt [2]).

Hiernach hat Herr Ostwald die Ansicht ausgesprochen, dass für gleiche Aenderungen der Concentration die Aequivalentleitfähigkeiten der Salze durchschnittlich proportional dem Producte der Elektrovalenzen ihrer Säure und ihrer Base sich ändern, so dass man hätte

$$4)\qquad \frac{\Delta\lambda}{\Delta\varphi} = C\,\varepsilon_s\,\varepsilon_b,$$

woselbst ε_s die Werthigkeit der Säure, ε_b die der Base des Salzes bedeuten würde. Die Grösse C wird im Allgemeinen eine Function der Verdünnung sein. Für eine constante Verdünnungsdifferenz — etwa die zu Grunde gelegte $10^{-3}\varphi = 1024 - 10^{-3}\varphi = 32$ — wäre sonach

$$5)\qquad \lambda_{1024} - \lambda_{32} = C'\,\varepsilon_s\,\varepsilon_b,$$

und diese Gleichung stimmt ungefähr, da die $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$, wie die obigen Angaben darthun, durchschnittlich fast proportional sowohl der Werthigkeit der Säure ansteigen als auch derjenigen der Base.

Wenn man für die höchste Verdünnung $\varphi = \infty$ ansetzt, erhielte man

$$6)\qquad \lambda_\infty - \lambda_\varphi = C'\,\varepsilon_s\,\varepsilon_b,$$

woselbst dann C' allein von φ abhinge. Diese Gleichung kann benutzt werden, um die unmittelbar nicht beobachtbare, sondern nur durch Extrapolation zu erschliessende Grösse λ_∞, die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, zu ermitteln. Herr Ostwald zeigte die Anwendung dieser Formel. Herr Bredig [3]) hat dann unter Zusammenfassung alles seiner Zeit bekannten Materials eine Tabelle für die Werthe der Grösse C' abgeleitet bei verschiedenen ε und verschiedenen φ. Ich führe sie hier an. Die Zahlen gelten, wenn λ in reciproken Quecksilbereinheiten und bei 25° C. ausgedrückt wird:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 222 (1894), woselbst auch Literatur. — [2]) Vergl. auch die Untersuchungen des Herrn Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 529 (1887); 2, 49 (1888). — [3]) Ibid. 13, 198 (1894).



Werthigkeit $\varepsilon_s\,\varepsilon_b$	Verdünnung $10^{-3}\,\varphi$					
	32	64	128	256	512	1024
	C'					
1	14	11	8	6	4	3
2	(25)	21	16	12	8	6
3	(37)	30	23	17	12	8
4	(52)	42	31	23	16	10
5	(62)	53	39	29	21	13
6	(71)	(60)	48	36	25	16

So wäre für $^1/_2\,Na_2SO_4$ aus dem Werthe $\lambda_{128} = 107$ nach obiger Tabelle, weil hier $\varepsilon_s = 2$, $\varepsilon_b = 1$ ist, für dieses Salz $\lambda_\infty = 107 + 16 = 123$. Der durch Extrapolation aus Beobachtungen für sehr hohe Verdünnungen gefundene Werth hatte den gleichen Betrag. Herr Bredig weist an einer erheblichen Zahl von Beispielen die Brauchbarkeit seiner Tabelle nach. Indessen darf nicht vergessen werden, dass, da es sich nur um ein Durchschnittsgesetz handelt, man auf diese Weise auch nur zu Näherungswerthen für λ_∞ gelangen kann, die im besonderen Falle um so unsicherer sein werden, bei je geringerer Verdünnung der Ausgangswerth des λ liegt. Auch gilt die Ostwald'sche Regel nicht, wenn das Elektrolyt in der Lösung Umsetzungen erfährt, also nicht z. B. bei Hydrolyse und bei Zersetzungen, die den Charakter des Salzes ändern, und auch nicht bei stufenweiser Dissociation.

c) Theorie der Ionenleitung. Ionenwanderung.

Wird ein elektrischer Strom durch einen Metalldraht geschlossen, so breitet sich auf der Oberfläche des Drahtes eine Schicht freier ruhender Elektricität aus, die vom positiven Batteriepol zum negativen reicht und von jenem, positiv beginnend, allmählich positiv abnimmt, durch Null geht und nach dem negativen Pol hin bis zu diesem negativ ansteigt. Im Innern des Drahtes ist freie Elektricität nicht vorhanden; dort können wir uns bildlich nur vorstellen, dass ein positiver Strom Elektricität nach der einen, ein negativer, gleich starker nach der entgegengesetzten Richtung fliesst, indem sich beide Ströme zugleich völlig durchdringen und elektrisch neutralisiren. An jeder Stelle im Innern des Drahtes ist dann in jedem Moment ebenso viel positive Elektricität vorhanden als negative, und das bedeutet eben, dass dort freie Elektricität nicht besteht. In der That begiebt sich jede freie Elektricität eines Leiters sofort an dessen Oberfläche, im Innern vermag sie als solche nicht zu verbleiben. Die freie Elektricität der Oberfläche hat ein längs des Drahtes variirendes Potential und treibt die Gegenströme im Innern gemäss dem Ohm-Kirchhoff'schen Gesetze. Die Strom-

stärke ist gleich der absoluten Summe der Stärke des positiven und des negativen Stromes; werden diese absolut durch i_+, i_- bezeichnet, so ist

$$i = i_+ + i_-.$$

Als Stromrichtung nehmen wir ausserhalb des Elements (oder einer elektrolytischen Zelle) die Richtung des Stromes von der Kathode zur Anode, also vom negativen Pol zum positiven, innerhalb des Elements (oder einer elektrolytischen Zelle) demnach die desjenigen von der Anode zur Kathode, vom positiven Pol zum negativen.

Dieses sei zur bequemeren Anknüpfung des Folgenden vorausgeschickt. Wir ersetzen nun den Draht durch einen mit einem Elektrolyt getränkten Faden. Dann wirken die elektrischen Kräfte der Pole auf die freien Ionen, und sammeln die positiven und die negativen bis zu einem gewissen Grade, so dass hier mehr positive, dort mehr negative Ionen vorhanden sind. Alsbald müssen sich diese so frei gewordenen Ionen an die Oberfläche des Fadens begeben, und sie ordnen sich dort in derselben Weise, wie bei dem Metalldraht die freie positive und negative Elektricität es hat thun müssen; sie vertreten mit ihren Ladungen die freien Elektricitäten. Diese Entsendung freier Ionen an die Oberfläche und Ordnung nach elektrostatischen Gesetzen scheint mit ganz ausserordentlicher Geschwindigkeit zu geschehen, denn der Strom kann nicht eher seine Bewegung beginnen, als bis dieses erfolgt ist, und wir sehen gleichwohl, dass der Strom sofort einsetzt, sobald die Verbindung der Pole durch den Faden erfolgt ist. Wir haben hiernach auch bei elektrolytischen Zellen rings auf der freien Oberfläche des Elektrolyts freie geladene Ionen zu erwarten, mit Anionen auf Seite der Anode beginnend, mit Kationen auf Seite der Kathode endend. Die Anionen nehmen von der Anode nach der Kathode zu ab, bis sie dort verschwinden, ebenso die Kationen von der Kathode nach der Anode zu, bis auch sie dort nicht zu merken sind. Es ist von hohem Interesse, dass solche materielle Sonderwesen an der Oberfläche, also fast greifbar, vorhanden sein und sich sogar überdecken sollen. Als materielle Theilmolekel sind sie nicht nachweisbar, gleichwohl müssen sie dort bestehen, wenn anders in Elektrolyten die Elektricitäten durchaus der Ionen als Träger bedürfen, denn die Oberfläche des Fadens oder der elektrolytischen Zelle zeigt sich gerade so elektroskopisch elektrisch wie der Draht, der die Pole verband; es besteht in dieser Beziehung gar kein Unterschied zwischen Elektrolyt und Metall.

Die Elektroden selbst sehen wir, wie bemerkt, ebenfalls als geladen an, die Anode positiv, die Kathode negativ. Jeder von ihnen gegenüber bilden Ionen des Elektrolyts eine entsprechende, entgegengesetzt geladene Schicht, also an der Anode aus Anionen (negativen Ionen), an der Kathode aus Kationen (positiven Ionen) bestehend. Jede Elektrode mit ihrer zugehörigen Ionenschicht — Anode | Anionenschicht,

Kathode | Kationenschicht — bildet so einen Condensator, wie es die Contacttheorie darthut (Bd. 3, 1, S. 420 ff.).

Ist die Ordnung der freien Elektricitäten eingetreten, so beginnt die eigentliche Stromleitung, wie schon S. 495 kurz beschrieben. Die die Ionen treibende Kraft wird von den freien Ladungen der freien Ionen auf der Oberfläche des Elektrolyts ausgeübt, die Elektroden wirken dabei nicht mit, weil ja die Kräfte, durch die der anliegenden, entgegengesetzt geladenen Ionenschichten neutralisirt sind. Die Kationen des Elektrolyts gelangen an die Kationenschicht, durch diese Kraft bewegt. Dort verstärken sie die positive Ladung. Dadurch wird in der Kathode negative Elektricität angezogen, positive zurückgetrieben, erstere verbindet sich mit der gleich grossen Menge positiver Elektricität der ihr anliegenden Kationenschicht, diese wird dadurch unelektrisch und kann nun als Gas aufsteigen oder sich chemisch oder physikalisch bethätigen, an ihre Stelle rückt die angekommene Schicht Kationen. Die in der Kathode zurückgebliebene Elektricität aber fliesst mittlerweile durch den äusseren Stromkreis in Richtung zur Anode. An dieser findet der gleiche Vorgang statt, negativ geladene Anionen gelangen dort, von der bezeichneten elektrischen Kraft getrieben, an, sie verstärken die Ladung der Anionenschicht gegenüber der Anode, dadurch wird in dieser durch Influenz positive Elektricität angezogen, negative zurückgetrieben. Jene verbindet sich mit der der Anionenschicht, die so ihre Elektricität verliert und zu physikalischen und chemischen Bethätigungen frei wird. An ihre Stelle rückt die neu angekommene Anionenschicht, die zurückgetriebene negative Elektricität in der Anode aber strömt im äusseren Kreise von der Anode zur Kathode, um mit der ihr von der Kathode entgegenkommenden den äusseren Stromkreis zu bilden. So wiederholt sich das Spiel ständig und stetig an Anode und Kathode. Und indem wir von den Einzelheiten absehen, können wir wie früher sagen: im Innern des Elektrolyts führen stetig Kationen positive Elektricität zur Kathode, Anionen in entgegengesetzter Richtung negative zur Anode, beide Ionenströme zusammen bilden den Gesammtstrom innerhalb des Elektrolyts.

Machen wir uns auch noch die Verhältnisse klar, wenn der Strom unterbrochen oder aufgehoben wird.

Wenn der Strom in einem metallischen Kreise an irgend einer Stelle unterbrochen wird, etwa indem man den Draht durchschneidet. so bleiben die freien Elektricitäten der Oberflächen auf den mit den Polen verbundenen Drahtstücken, nur dass jetzt andere Vertheilung eintritt. Diese stellt sich her durch Bewegung der freien Elektricitäten, zum Theil — solange die Drahtstücke an der Unterbrechungsstelle einander noch nahe genug sind — unmittelbar von Drahtstück zu Drahtstück über die Unterbrechungsstelle hinweg, zum Theil durch die Stromquelle hindurch. Nehmen wir der Einfachheit halber eine Dynamomaschine als Stromquelle, so wird also diese ganze letztere Bewegung

durch Metall gehen. Unterbrechen wir nicht nur den Stromkreis, sondern heben den Strom überhaupt auf, indem wir die Maschine anhalten, so fliessen die freien Elektricitäten im Drahte und durch die Stromquelle in einander und neutralisiren sich vollständig.

Nun sei im äusseren Stromkreise eine elektrolytische Zelle vorhanden. Unterbrechen wir jetzt die äussere Leitung, ohne die Maschine anzuhalten, so muss freie Ladung auf der Oberfläche auch der Zelle bestehen bleiben. Neue Vertheilung tritt jedoch auch hier ein, und man muss annehmen, dass dieses durch Bewegung der Oberflächenionen, und zwar längs der Oberfläche, geschieht. Diese Bewegung geht wie die Stromleitung durch die Ionen vor sich, und es kann sein, dass sich an den Elektroden, wo sie die Oberfläche des Elektrolyts treffen, unelektrische Ionen abscheiden, aber es müssen elektrische freie Ionen verbleiben. Wird dagegen der Strom ganz aufgehoben, indem man die Maschine anhält, so müssen die freien Oberflächenionen als solche überhaupt verschwinden. Als Träger von freien Ladungen können sie sich nicht in das Innere des Elektrolyts, woher sie an die Oberfläche gekommen sind, zurückbegeben. Also wird auch in diesem Falle ein Wandern längs der Oberfläche nach der einen und anderen Richtung zu den Elektroden und ein Abscheiden von unelektrischen Ionen daselbst stattfinden. Von den besonderen Verhältnissen, die durch den noch vorhandenen Contact zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt hervorgerufen werden, ist dabei abgesehen. Zu allen diesen Vorgängen ist Zeit nötig, bei Metallen ist diese Zeit sehr kurz, bei Elektrolyten müsste sie von ziemlicher Dauer sein, da, wie wir noch sehen werden, die Ionen sehr langsam wandern. Dem steht nichts im Wege, da ja die Zielpunkte der Bewegung, die Elektroden, vorhanden sind.

Wir wollen aber jetzt die Aufhebung des Stromes in besonderer Weise vornehmen, nämlich durch Ausschalten, und zwar erst an einem metallischen Stromkreise. Die Drähte eines solchen Kreises sollen durch Gleitcontacte beiderseits mit einem aus demselben Material bestehenden Metallstück in Verbindung stehen. Die Oberfläche dieses Stückes ist statisch geladen, ziehen wir die Contacte allmählich nach den Enden des Stückes hin, so ordnet sich die Ladung dieses Stückes stetig neu. Sobald die Contacte das Stück zu verlassen beginnen, tritt Neutralisirung der Elektricitäten im Stück selbst und vom Stück zu den Contacten hin ein. Auf den genauen, sehr complicirten Vorgang dabei kommt es hier nicht an, nur auf den Erfolg. Haben die Contacte das Stück ganz verlassen, so erweist sich dieses Stück als ladungslos. Also ein Theil der Elektricität des Stückes hat sich durch Bewegung längs der Oberfläche in ihm selbst ausgeglichen, ein anderer durch Uebergang zu den Contacten. In welchem Verhältniss diese beiden Teile zu einander stehen, hängt von vielen äusseren Umständen ab, z. B. auch von der Art, wie die Abschaltung der Contacte vom Metallstück erfolgt ist, ob gerade oder schräg, durch Abheben oder Abziehen, rasch oder lang-



sam u. s. f. Dabei haben sich, worauf noch hinzuweisen ist, diejenigen Partien der Contacte, welche vorher mit dem Metallstück in Berührung waren und darum keine freie Ladung besassen, mit solcher Ladung bedeckt. Diese Ladung stammt aber wesentlich aus dem übrigen Theile des Stromkreises, das Metallstück kann dazu nur sehr wenig geliefert haben.

Gehen wir nun zu der elektrolytischen Zelle über, so sind die Elektroden die Contactstücke. Wir heben also diese aus dem Elektrolyt allmählich heraus. Dabei wächst der Widerstand der Zelle, worauf die Betrachtung sich aber nicht richtet. In dem Maasse, wie die Elektroden aus der Flüssigkeit emportauchen, bedecken sie sich mit freier Elektricität. Kommen sie völlig trocken heraus, so handelt es sich um gewöhnliche metallische Ladung, gegebenenfalls durch freie Elektronen. Führen sie eine Flüssigkeitsschicht durch Adhäsion mit, so wird die freie Ladung an Ionen gebunden sein. Weder die eine noch die andere Ladung kann von der freien Ladung der Oberfläche der Elektrolyten herrühren, denn auf diesen bleibt die Potentialvertheilung fast genau erhalten, solange auch nur ein Streifen von den Elektroden sich innerhalb der Flüssigkeit befindet. Die Aenderung dieser Vertheilung, nämlich der Uebergang zur Neutralisirung, beginnt bemerkenswerth zu werden, erst wenn die Elektroden fast bis zum Verlassen der Flüssigkeit herausgezogen sind, und verläuft dann äusserst intensiv auf der kurzen Strecke bis zum völligen Emportauchen dieser Elektroden. Die freie Ladung der Elektroden ist also durch den Einfluss des übrigen Stromkreises entstanden, bei trockenen Elektroden unmittelbar, bei nassen mittelbar durch Heraustreiben von Ionen aus dem Innern der Flüssigkeitsschicht, die von den Elektroden mitgenommen ist, an ihre Oberfläche. Das letztere nun ist nicht leicht vorstellbar. Die ganze Schicht hätte erstens geladene Ionen einer Art, die an das Metall der betreffenden Elektrode anliegen, und mit der Ladung daselbst die schon erwähnte elektrische Contactdoppelschicht bildet. Zweitens besässe sie auch auf ihrer Oberfläche freie geladene Ionen wesentlich einer Art, und zwar, wie leicht zu sehen, von der gleichen Art wie die Ionen an der Elektrode. Drittens befänden sich zwischen diesen beiden Ionenlagen im Ueberschuss Ionen der zweiten Art. Die Schicht verhält sich also so, als wenn sie aus drei Lagen Elektricität bestände, zwei gleichnamigen Lagen und dazwischen eine ihnen ungleichnamige Lage. Wenn man sich die Schicht sehr dünn vorstellt — und sie könnte vielleicht hinlänglich dünn gemacht werden —, ist es schwer, einen solchen Zustand als möglich anzunehmen. Gleichwohl geben Elektrode und Schicht zusammen, beide mit sogar fünf Lagen Elektricität, ein System, dass sich genau so verhält, wie ein einheitliches Metallstück als Elektrode.

An der Oberfläche beginnen die Aenderungen unmittelbar, wenn die Elektroden das Elektrolyt verlassen. Ausgleichung der Elektrici-

täten innerhalb der Oberfläche selbst, sind hier wohl ausgeschlossen, wenigstens glaube ich nicht, dass sie jemand annehmen möchte. Die entgegengesetzt geladenen Ionen müssten sich dann chemisch verbinden, und die chemische Affinität soll ja gerade durch die Ladungen gesättigt sein. In das Innere des Elektrolyts vermögen sich die Ionen, wie schon bemerkt, auch nicht zu begeben. Also bleibt abermals nur Wandern zu den Elektroden im letzten Moment übrig. Was wird aber aus den Oberflächenionen, wenn — was doch durchaus vorstellbar ist — das Herausziehen der Elektroden so rasch geschieht, dass diese Ionen keine Zeit haben, die Wege zu den Elektroden zurückzulegen? Soll man sagen, ein so rasches Herausziehen sei nicht möglich, es würde unendliche Kräfte erfordern? Unendlich ist doch hier nur im Sinne des sehr gross zu verstehen.

Indessen nützt es nicht, Fragen zu stellen. Es fehlt bei Elektrolyten jede Erfahrung über die Vorgänge beim Beginn der Strombewegung und bei dem Ende; nur die stationären Verhältnisse sind untersucht, und von den variablen lediglich solche, die sich auf die eigentliche Stromleitung beziehen. Und da ist es allerdings sehr merkwürdig, dass trotz der so ausserordentlichen Verschiedenheit in dem Transport der Elektricität, der zwischen Metallen und Elektrolyten bestehen soll, so gar keine Verschiedenheiten im elektrischen Ergebniss bisher haben nachgewiesen werden können, selbst wenn die Veränderungen noch so rasch auf einander folgten. Wie aber bei so schnell wechselnden Strömen, die z. B. Herr Nernst[1]) angewendet hat, die Ionen auf der Oberfläche so momentan ihre Vertheilung ändern sollen, wie die Ionen im Innern, trotz der Trägheit, die sie als Massen doch besitzen, so momentan sogar ihre Bewegungsrichtung verkehren sollen, dass dem Ohm'schen Gesetze in keiner Weise widersprochen wird, ist recht schwer zu begreifen. Die Elektrolyse braucht sicher Zeit, denn sie wird ja durch raschen Stromwechsel aufgehoben. Warum nicht auch die Ionenleitung? Denn abgesehen von dem Mehrbedarf an Kraft, den die Elektrolyse erfordert, sind ja die Vorgänge der elektrolytischen Abscheidung der Ionen an den Elektroden und der Abscheidung durch Leitung gar nicht von einander verschieden. Man kann sich nicht einmal bei der Elektrolyse darauf berufen, dass die Trennung der Ionen von einander Zeit erfordere, denn da es sich immer nur um Trennung handelt, ob der Strom die eine oder die andere Richtung hat, wirkt in dieser Beziehung kein Strom dem anderen entgegen. Nur in der Bewegungsrichtung der Trennungsproducte sind entgegengesetzte Ströme Antagonisten, diese kommt aber bei der Ionenleitung in ganz gleicher Weise in Frage. Auch das kann nicht geltend gemacht werden, dass etwa die beiden elektrolytischen Producte, weil sie bei rasch wechselnden Strömen in chemisch

---

[1]) Wied. Ann. 60, 600 (1897).



gleichen Mengen angehäuft sind, sich chemisch wieder verbinden. Die Producte sind ja geladene Ionen und solche sollen doch der chemischen Verbindung mit einander entzogen sein. Oder soll letzteres nur für diejenigen Ionen Geltung haben, die durch Dissociation in Folge der Lösung, so zu sagen frei, entstanden sind, nicht aber für die durch Zwang des Stromes befreiten? Warum? da doch die durch Elektrolyse gebildeten Ionen den Strom nicht anders leiten, wie die aus der freien Dissociation hervorgegangenen. Endlich ist auch an den Contactschichten an den Elektroden kein Unterschied im Wesen der beiden durch ihre Entstehung verschiedenen Ionen zu bemerken, diese Schichten sind bei der reinen Ionenleitung in ganz derselben Weise vorhanden wie bei der Leitung durch elektrolytische Producte. Darauf komme ich noch bei der Polarisation zu sprechen.

Die vorhandenen Schwierigkeiten mussten auch hier erwähnt werden; die voraufgegangenen Auseinandersetzungen sind aber nur zur Klarstellung der Verhältnisse gegeben, denn in dieser Hinsicht finden sich in den Lehrbüchern die auffallendsten Mängel. Doch sind allerdings diese Verhältnisse so verwickelt und undurchsichtig, dass man selbst bei sorgfältigstem Nachdenken über sie den grössten Versehen ausgesetzt ist.

Innerhalb einer Lösung, die auch aus einer reinen Substanz bestehen kann, seien nun $N_1^{\cdot}$, $N_2^{\cdot}$, ... positiv, N_1', N_2', ... negativ geladene Ionen gewisser Arten vorhanden. Die positiven Ladungen eines einwerthigen Ion bezeichne ich mit $e_1^{\cdot}$, $e_2^{\cdot}$, ..., die negativen mit e_1', e_2', ..., die Valenzen mit $\varepsilon_1^{\cdot}$, $\varepsilon_2^{\cdot}$, ... und ε_1', ε_2', ... Die Gesammtladung des Elektrolyts muss algebraisch gleich Null sein, also haben wir

$$1)\qquad N_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}e_1^{\cdot} + N_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}e_2^{\cdot} + \cdots + N_1'\varepsilon_1'e_1' + N_2'\varepsilon_2'e_2' + \cdots = 0.$$

Nach einem Gesetz, das wir noch kennen lernen werden und das als zweites Faraday'sches Gesetz der Elektrolyse bezeichnet wird, nimmt man alle gleichwerthigen Ionenladungen, auf welcher Art von Molekeln sie sich auch befinden mögen, als absolut gleich an, somit ist

$$2)\qquad e_1^{\cdot} = e_2^{\cdot} = \cdots = -e_1' = -e_2' = \cdots,$$

und die obige Beziehung ergiebt

$$3)\qquad N_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} + N_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} + \cdots = N_1'\varepsilon_1' + N_2'\varepsilon_2' + \cdots$$

eine Bedingung, die nicht bloss für das ganze Elektrolyt, sondern auch für jeden noch so kleinen Theil davon erfüllt sein muss, da innerhalb des Elektrolyts freie Ladungen nicht vorhanden sind.

Was nun als Ionen in den einzelnen Elektrolyten anzusehen ist, wissen wir in den wenigsten Fällen, und zwar aus zwei Gründen, die durch Beispiele klar gemacht werden sollen.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn beide Ionenarten, die wir annehmen, in der Natur als solche bekannt sind, so wenn Platincyanür, $Pt(CN)_2$, in Pt und $(CN)_2$ zerfällt und an der Kathode das

Platin, an der Anode das Dicyan auftritt. Hier darf man voraussetzen, dass die Ionen auch im Elektrolyt Pt und $(CN)_2$ sind. CN wird in der Regel als negativ einwerthig angesehen, dann müsste Pt positiv zweiwerthig sein, es ist freilich in anderen Fällen positiv vierwerthig. Wir hätten also Ionenmolekeln Pt und solche $(CN)_2$. Indessen steht schon in diesem einfachsten Falle nichts im Wege, anzunehmen, dass die Dissociation thatsächlich nach dem Schema $Pt(CN)_2 = Pt^{\cdot\cdot} + CN' + CN'$ erfolgt. Dann hätten wir die Vereinigung von CN und CN an anderer Stelle zu suchen als im Elektrolyt. Und dieses führt uns auf den nächst einfachen Fall.

Wenn nämlich Ionen als solche frei, ausserhalb des Elektrolyts, nicht bestehen, wohl aber in Polymerisation, wie H, Cl, J, CN u. s. f., müssen wir eine nachträgliche solche Polymerisation annehmen. Solange nun die Ionen Elektricitäten besitzen, stehen diese der Vereinigung gleichsinnig geladener Molekeln entgegen, da ja sogar ungleichsinnig geladene sich nicht sollen verbinden können. Also dürfte die Polymerisirung erst nach der Entladung erfolgen, d. h. an den Elektroden, wo die entladenen Ionen sich ansammeln. Daher wäre das Schema für die Dissociation z. B. von HCl nicht $2\,HCl = H_2^{\cdot} + Cl_2'$, denn ein Elektrolyt H_2Cl_2 existirt gar nicht, sondern $HCl = H^{\cdot} + Cl'$ und an den Elektroden erst würden sich je zwei entladene H zu H_2 und je zwei entladene Cl zu Cl_2 verbinden, so dass die abgeschiedenen Producte wären $^1/_2\,H_2$ und $^1/_2\,Cl_2$. Aehnlich zerfiele KCl in $K^{\cdot}$ und Cl' und hätte man an abgeschiedenen Dissociationsproducten K und $^1/_2\,Cl_2$. Und so in anderen entsprechenden Fällen.

Viel schwieriger ist eine Entscheidung zu treffen, wenn die Dissociation in Ionen erfolgen soll, die, abgeschieden, auch nicht in Polymerisation bekannt sind. Nehmen wir Wasser als Beispiel. Dissociirt es sich wirklich, wie man nach dem üblichen Schema gern annehmen möchte, in $H^{\cdot}$ und HO', so bietet das eine Product H keine Complication, es besteht als $^1/_2\,H_2$. Aber das zweite Product HO existirt frei weder selbst noch in Polymerisation. In der That bekommt man ja bei der Elektrolyse von Wasser H_2 und O. Also muss HO nach der Entladung an der Anode in H und O zerfallen sein. Da bei der Entladung von HO' nur eine negative Valenz verloren gegangen ist, so giebt diese secundäre Dissociation nach der Entladung des HO die Ionen $H^{\cdot}$ und O', also ein einwerthiges Sauerstoffion, während in H_2O der Sauerstoff zweiwerthig sein soll. Nun entladet sich O' an der Anode, $H^{\cdot}$ bleibt zurück und soll zur Kathode. Es müssen aber auf jedes endgültig abgeschiedene O, wodurch zwei negative Elektrovalenzen verschwunden sind, zwei H abgeschieden werden. Primär wird nur ein H abgeschieden, secundär noch das H aus HO. Weil aber dieses zweite H noch an der Anode weilt, während das erste schon an der Kathode sich befindet, muss ein anderes H an seine Stelle treten. Dem steht freilich nichts im Wege, denn da erfahrungsmässig die H-Ionen sich

viel rascher im Elektrolyt bewegen als die HO-Ionen, so braucht darum ein Mangel an H-Ionen in der Nähe der Kathode nicht zu entstehen. Gleichwohl ist die Construction recht künstlich. Und wenn nicht gerade die H˙- und HO′-Ionen die entscheidenden Bestandtheile der Säuren und Basen wären, würde man die Dissociation nach dem Schema $H_2O = H^{\cdot} + H^{\cdot} + O''$ vorziehen. Und ähnlich überhaupt für alle Basen.

Weitere Zweifel treten auf, wenn die Dissociationsproducte nach der Abscheidung sich nicht erhalten können, wofür ja schon HO ein Beispiel gab. Nehmen wir Kalilauge KHO. Die Stromleitung soll durch die Ionen K˙ und HO′ geschehen. HO erleidet schon nach der Abscheidung eine Zersetzung, es werden also H˙-Ionen frei. An der Kathode hätten wir mithin nicht nur K˙-Ionen, sondern auch H˙-Ionen zu erwarten, selbst wenn das Lösungsmittel, Wasser, sich nicht als solches an der Stromleitung betheiligen sollte. Also geschähe die Stromleitung wie durch O'' und $H^{\cdot} + K^{\cdot}$. Das Kalium, an der Kathode entladen, wirkt aber heftig auf das Wasser und entreisst ihm das Hydroxyl HO, um wieder Kalilauge, KHO, zu bilden, es wird somit auch an der Kathode H˙ frei, während K gar nicht zum Vorschein kommt. Obwohl also das Elektrolyt KHO die Stromleitung besorgt hat, stellt sich doch ein Endergebniss ein, als wenn nur das Wasser es gethan hätte. Aus dem Endergebniss scheidet das eigentliche Elektrolyt ganz aus. Hier ist nun noch eine besondere Unbequemlichkeit vorhanden. Vor der Entladung an der Kathode kann K˙ eine Verbindung nicht eingehen, sonst müsste eine solche Verbindung schon im Elektrolyt selbst geschehen, ehe noch von irgend einer Stromleitung die Rede zu sein braucht, und Ionen K˙, HO′ würden gar nicht vorhanden sein. Das entladene K˙ kann sich aber nur mit einem nicht geladenen HO verbinden, sonst bekäme man an der Kathode ein negativ geladenes KHO, was nicht angängig ist. Also muss das Wasser bei der durch K bewirkten Zersetzung in ungeladene Ionen H, HO zerfallen, während es in der Selbstzersetzung geladene solche Ionen bildet, was sich nur in der Weise erklären lässt, dass während der Zersetzung durch K die Ladungen von H˙ und HO′ sich mit einander unter Energieentwickelung ausgleichen, nicht aber während der Selbstzersetzung, oder dass H und HO im Wasser überhaupt keine Ladungen haben, und solche nur durch die Selbstzersetzung bekommen. Doch über diese Verhältnisse habe ich schon gesprochen.

Weiter sei ein Salz, $CuSO_4$, das Elektrolyt, mit den Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Letzteres besteht nicht nach der Entladung, sondern es zersetzt das Wasser und bindet sich mit H_2 zu Schwefelsäure. O wird frei, und alles geht so vor sich, als wenn $Cu^{\cdot\cdot}$ und O'' die Ionen gewesen wären.

Nun gar, wenn Gemische von Elektrolyten in Frage kommen. Es seien in einer Lösung mehrere Salze vorhanden, deren jedes Ionen zu



liefern vermag, dann können alle Salze an der Stromleitung betheiligt sein. M_1, M_2, M_3, ... seien die Metalle der Salze, R_1, R_2, R_3, ... die Reste. Wir werden dann, wenn gar keine secundären Vorgänge stattfinden, an der Kathode die Metalle, an der Anode die Reste abgeschieden sehen. Nun soll sich eines der Metalle, etwa M_1, besonders leicht aus seinem Salz durch jedes der anderen Metalle, wenn diese in statu nascendi sich befinden, verdrängen lassen, dann werden die entladenen Metalle M_2, M_3, ... sich in dem nicht ionisirten Theile des Salzes $M_1 R_1$ an Stelle von M_1 setzen und wir haben zuletzt an der Kathode nur M_1, welches aus zwei Theilen besteht, dem durch Stromleitung an die Kathode gelangten und dem aus seinem Salz durch die anderen Metalle verdrängten. An der Anode können alle Salzreste vorhanden sein, wenn nicht auch sie secundäre Umsetzungen erfahren. Im äussersten Falle könnte es aus den abgeschiedenen Producten scheinen, dass überhaupt nur ein Metall und irgend ein Salzrest, der mit diesem Metall nicht einmal vorher in Verbindung gewesen, sondern das ihm nur elektrisch äquivalent zu sein braucht, die Leitung bewirkt hätten. Kupfersulfat, $CuSO_4$, und Silbernitrat, $AgNO_3$, seien die Salze. Die Leitung geht durch die Ionen $^1/_2 Cu^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot}$ bezw. $^1/_2 SO_4'' + NO_3'$ vor sich. Nach der Entladung verdrängt das $^1/_2 Cu$ aus $AgNO_3$ das Ag und setzt sich an dessen Stelle. Also haben wir an der Kathode $Ag + Ag$, an der Anode zunächst $^1/_2 SO_4 + NO_3$. Diese beiden letzteren Producte zersetzen jedes das Wasser, beide entziehen ihm je ein H zur Bildung von $^1/_2 H_2SO_4$ und HNO_3, die in der Lösung bleiben. Es wird also O frei, und das Ergebniss bietet den Anschein, als wenn die Stromleitung durch $Ag^{\cdot} + Ag^{\cdot}$ und O'' erfolgt und das Elektrolyt Ag_2O gewesen wäre, eine Verbindung, die ja auch bekannt ist, wenn auch vielleicht nicht als Elektrolyt.

Und endlich können Ionen an der Stromleitung betheiligt sein, ohne auch nur ihre Ladungen an die Elektroden abzugeben. Es muss dann selbstverständlich Ersatz vorhanden sein. Nehmen wir das frühere Beispiel des Elektrolyts KHO, so kann neben der schon geschilderten Auffassung auch folgende bestehen. Es gelangt $K^{\cdot}$ an die Kathode, dort findet es die Ionen $H^{\cdot}$ und HO' seines Lösungsmittels, des Wassers. Es verbindet sich dieses $K^{\cdot}$ mit HO' zu KHO. Dadurch bleibt $H^{\cdot}$ im Ueberschuss und muss sich an der Kathode entladen. An der Anode tritt das früher beschriebene ein und das Ergebniss ist überhaupt das früher dargelegte. Man sieht aber, dass hier das Princip, wonach geladene Ionen sich nicht sollen mit einander verbinden können, durchbrochen ist. Es ist dieses geschehen zu Gunsten einer gewissen Theorie, die als die der „Haftintensität" bekannt ist. Doch versteht man nicht recht, warum Verbindungen, die Ionen an den Elektroden sollen eingehen können, nicht auch innerhalb des Elektrolyts geschehen.

Diese Beispiele lehren aber — worauf die Betrachtung gerichtet worden ist —, dass man aus den an den Elektroden abgeschiedenen

Producten nicht auf die eigentlichen, die Stromleitung bewirkenden Ionen schliessen kann. Man hat nur Hinweise aus der nach anderen Erfahrungen möglichen und wahrscheinlichen Zersetzung des betreffenden Elektrolyts, Hinweise, die jedoch auch irreführen können (S. 573ff.). Und das betrifft erst Fälle, in denen man von einer Zersetzung des Elektrolyts, wie es in Lösung gebracht ist, spricht, also ohne voraufgehende Aenderung durch chemische oder physikalische Reactionen im Elektrolyt.

Nun aber scheint es insbesondere nach den neueren Erfahrungen, als wenn Elektrolyte auch nicht primär in Ionen zerfallen, sondern secundär. Sie polymerisiren sich oder sie bilden mit dem Lösungsmittel zunächst Hydrate oder neue chemische Verbindungen und diese erst zerfallen in Ionen, so dass die Stromleitung thatsächlich gar nicht durch Ionen des in Lösung gebrachten Elektrolyts erfolgt, sondern durch Ionen anderer Verbindungen. Manche Forscher scheinen sogar Neigung zu haben, ohne vorgängige Association von Molekeln eine elektrolytische Dissociation überhaupt nicht anzunehmen, letztere also nur für hinlänglich complexe Molekeln zuzugestehen. Ich habe schon viele Beispiele beigebracht, auf die ich hier verweise (S. 573ff.). Und im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft, wo die Ionenlehre sich mehr und mehr verwickelt, die Zahl der Hypothesen fast unübersehbar geworden ist und anscheinend eine totale Umwandlung der Ansichten über elektrolytische Leitung sich vorbereitet, lässt sich nichts weiter thun, als möglichst alles bekannt gewordene mitzutheilen. Zugleich erhellt, dass es für die theoretische Betrachtung zweckmässig ist, so wenig Einschränkungen einzuführen, als sich mit der Uebersichtlichkeit verträgt

Wir betrachten nun die Stromleitung als solche.

Innerhalb einer Lösung eines Elektrolyts, dessen Lösungsmittel selbst keine Ionen bildet, denken wir uns eine Fläche q quer zu den Kraftlinien der oberflächlichen freien Elektricität. Die Ionen werden in Richtung dieser Linien zur einen und zur anderen Elektrode getrieben. Mit $n_1^{\cdot}, n_2^{\cdot}, \ldots, n_1', n_2', \ldots$ bezeichnen wir die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit von q hindurchgehende Zahl von Ionen jeder Art. Alsdann beträgt die gesammte in der Zeit dt durch q von den Ionen zu den Elektroden geführte Elektricitätsmenge:

$$4)\qquad dE = (n_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}e_1^{\cdot} + n_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}e_2^{\cdot} + \cdots - n_1'\varepsilon_1'e_1' - n_2'\varepsilon_2'e_2' - \cdots)\,q\,dt,$$

oder zu Folge der Gleichungen unter 2)

$$5_1)\qquad dE = (n_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} + n_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} + \cdots + n_1'\varepsilon_1' + n_2'\varepsilon_2' + \cdots)\,e\,q\,dt.$$

Die n werden abhängig sein erstens von den N, sodann von den Geschwindigkeiten. Wir verstehen unter den N die in der Volumeneinheit enthaltenen Molekelnzahlen, und haben dementsprechend, indem die Geschwindigkeiten mit $u_1^{\cdot}, u_2^{\cdot}, \ldots, u_1', u_2', \ldots$ bezeichnet werden,

6) $n_1^{\cdot} = N_1^{\cdot} u_1^{\cdot}, \quad n_2^{\cdot} = N_2^{\cdot} u_2^{\cdot}, \ldots; \quad n_1' = N_1' u_1', \quad n_2' = N_2' u_2', \ldots$

und

5_2) $dE = (N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} u_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} u_2^{\cdot} + \cdots + N_1' \varepsilon_1' u_1' + N_2' \varepsilon_2' u_2' + \cdots) e q \, dt.$

Die Geschwindigkeiten sind veranlasst durch die elektrische Kraftwirkung der freien Oberflächenladung. Wir bezeichnen diese Kraftwirkung mit R und bemerken, dass sie absolut für alle einwerthigen Ionen den gleichen Betrag haben muss. Sind dann die von einer Einheit dieser Kraft den Ionen mitgetheilten Geschwindigkeiten, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, $v_1^{\cdot}, v_2^{\cdot}, \ldots, v_1', v_2', \ldots$, so haben wir

7) $u_1^{\cdot} = R_1^{\cdot} v_1^{\cdot}, \quad u_2^{\cdot} = R_2^{\cdot} v_2^{\cdot}, \ldots; \quad u_1' = R_1' v_1', \quad u_2' = R_2' v_2', \ldots$

und es geht der obige Ausdruck für dE, wenn $R = (R) \varepsilon e$ gesetzt wird, wo (R) die Kraft auf Einheit der Elektricität ist, über in

5_3) $dE = (N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot 2} v_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot 2} v_2^{\cdot} + \cdots + N_1' \varepsilon_1'^2 v_1' + N_2' \varepsilon_2'^2 v_2' + \cdots)(R) e^2 q \, dt.$

Nach dem sogenannten ersten Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse muss dieser Ausdruck der Ohm-Kirchhoff'schen Regel entsprechen. Also erhalten wir für die Leitfähigkeit

8_1) $\varkappa = (N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot 2} v_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot 2} v_2^{\cdot} + \cdots + N_1' \varepsilon_1'^2 v_1' + N_2' \varepsilon_2'^2 v_2' + \cdots) e^2.$

Die Leitfähigkeit setzt sich hiernach zusammen aus den Producten der Ionenanzahlen und der Ionengeschwindigkeiten unter der Wirkung einer elektrischen Kraft Eins. Die Ionenanzahlen sind abhängig von der Art und dem Grade der Dissociation des Elektrolyts, die Ionengeschwindigkeiten von den Widerständen, die die Ionen bei der Bewegung durch die Lösung erfahren.

Da von den positiven und negativen Ionen gleichviel Elektricität in einer Raumeinheit enthalten ist, müssen wir zu der Gleichung unter 8_1) noch die uns schon bekannte Bedingung erfüllen:

$$N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} + \cdots = N_1' \varepsilon_1' + N_2' \varepsilon_2' + \cdots$$

Für den einfachen Fall eines binären Elektrolyts wird hiernach, indem

9) $$N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} = N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} = N \varepsilon$$

gesetzt wird, woselbst N die Molekelnzahl, ε die Elektrovalenz einer der beiden Ionenarten ist:

10_1) $$\varkappa = N \varepsilon^2 (v_1^{\cdot} + v_2') e^2.$$

Vielfach rechnet man nicht mit den Geschwindigkeiten selbst, sondern mit den elektrischen Momenten, die man wohl auch selbst als Geschwindigkeiten bezeichnet. Setzt man hiernach

11) $$\varepsilon_1^{\cdot} e v_1^{\cdot} = L_1^{\cdot}, \quad \varepsilon_2^{\cdot} e v_2^{\cdot} = L_2^{\cdot}, \quad \varepsilon_3^{\cdot} e v_3^{\cdot} = L_3^{\cdot}, \ldots;$$
$$\varepsilon_1' e v_1' = L_1', \quad \varepsilon_2' e v_2' = L_2', \quad \varepsilon_3' e v_3' = L_3', \ldots,$$

so bekommt man

8_2) $\varkappa = (N_1^{\cdot} L_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} L_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} + \cdots + N_1' L_1' \varepsilon_1' + N_2' L_2' \varepsilon_2' + \cdots) e.$



Um zu anderen Darstellungen zu gelangen, verstehen wir noch unter N die Zahl aller Molekeln der Lösung in der Volumeneinheit nach erfolgter Dissociation, Ionisirung und sonstiger Aenderungen im Elektrolyt und im Lösungsmittel. Bezeichnen wir mit N_0 die entsprechende Molekelnzahl des Lösungsmittels während des Stromdurchganges, mit N_e die des nicht zersetzten oder sonst geänderten Theiles des Elektrolyts, und mit N_{eh} die aller anderen aus der Einwirkung zwischen Elektrolyt und Lösungsmittel etwa entstandenen, aber an der Stromleitung nicht betheiligten Molekeln, so haben wir hiernach

12) $$N = N_0 + N_e + N_{eh} + N^{\cdot}_1 + N^{\cdot}_2 + N^{\cdot}_3 + \cdots + N'_1 + N'_2 + N'_3 + \cdots$$

und für die Molekelnconcentrationen der stromleitenden Ionen

13) $$\begin{cases} c^{\cdot}_1 = \dfrac{N^{\cdot}_1}{N}, \quad c^{\cdot}_2 = \dfrac{N^{\cdot}_2}{N}, \quad c^{\cdot}_3 = \dfrac{N^{\cdot}_3}{N}, \cdots; \\ c'_1 = \dfrac{N'_1}{N}, \quad c'_2 = \dfrac{N'_2}{N}, \quad c'_3 = \dfrac{N'_3}{N}, \cdots \end{cases}$$

somit

8_3) $$\begin{aligned} \varkappa = N(& c^{\cdot}_1 \varepsilon^{\cdot 2}_1 v^{\cdot}_1 + c^{\cdot}_2 \varepsilon^{\cdot 2}_2 v^{\cdot}_2 + c^{\cdot}_3 \varepsilon^{\cdot 2}_3 v^{\cdot}_3 + \cdots \\ & + c'_1 \varepsilon'^2_1 v'_1 + c'_2 \varepsilon'^2_2 v'_2 + c'_3 \varepsilon'^2_3 v'_3 + \cdots) e^2, \end{aligned}$$

oder

8_4) $$\begin{aligned} \varkappa = N(& c^{\cdot}_1 \varepsilon^{\cdot}_1 L^{\cdot}_1 + c^{\cdot}_2 \varepsilon^{\cdot}_2 L^{\cdot}_2 + c^{\cdot}_3 \varepsilon^{\cdot}_3 L^{\cdot}_3 + \cdots \\ & + c'_1 \varepsilon'_1 L'_1 + c'_2 \varepsilon'_2 L'_2 + c'_3 \varepsilon'_3 L'_3 + \cdots) e, \end{aligned}$$

wobei zugleich ist

14) $$c^{\cdot}_1 \varepsilon^{\cdot}_1 + c^{\cdot}_2 \varepsilon^{\cdot}_2 + c^{\cdot}_3 \varepsilon^{\cdot}_3 + \cdots = c'_1 \varepsilon'_1 + c'_2 \varepsilon'_2 + c'_3 \varepsilon'_3 + \cdots$$

Die Molekelnconcentration aller positiven, bezw. aller negativen Ionen ist

15) $$c^{\cdot} = c^{\cdot}_1 + c^{\cdot}_2 + c^{\cdot}_3 + \cdots, \quad c' = c'_1 + c'_2 + c'_3 + \cdots$$

Wir bezeichnen noch die Zahl aller positiven, bezw. aller negativen Ionen durch

16) $$N^{\cdot} = N^{\cdot}_1 + N^{\cdot}_2 + N^{\cdot}_3 + \cdots, \quad N' = N'_1 + N'_2 + N'_3 + \cdots,$$

die Concentrationen mit

17) $$c^{\cdot} = \frac{N^{\cdot}}{N}, \quad c' = \frac{N'}{N},$$

und führen als relative Concentrationen der Ionen ein

18) $$\begin{cases} \gamma^{\cdot}_1 = \dfrac{c^{\cdot}_1}{c^{\cdot}}, \quad \gamma^{\cdot}_2 = \dfrac{c^{\cdot}_2}{c^{\cdot}}, \quad \gamma^{\cdot}_3 = \dfrac{c^{\cdot}_3}{c^{\cdot}}, \ldots; \\ \gamma'_1 = \dfrac{c'_1}{c'}, \quad \gamma'_2 = \dfrac{c'_2}{c'}, \quad \gamma'_3 = \dfrac{c'_3}{c'}, \ldots, \end{cases}$$

so erhalten wir

8_5) $$\begin{aligned} \varkappa = & N^{\cdot}(\gamma^{\cdot}_1 \varepsilon^{\cdot 2}_1 v^{\cdot}_1 + \gamma^{\cdot}_2 \varepsilon^{\cdot 2}_2 v^{\cdot}_2 + \gamma^{\cdot}_3 \varepsilon^{\cdot 2}_3 v^{\cdot}_3 + \cdots) e^2 \\ & + N'(\gamma'_1 \varepsilon'^2_1 v'_1 + \gamma'_2 \varepsilon'^2_2 v'_2 + \gamma'_3 \varepsilon'^2_3 v'_3 + \cdots) e^2. \end{aligned}$$

$$8_6) \quad \varkappa = N^{\cdot}(\gamma_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}L_1^{\cdot} + \gamma_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}L_2^{\cdot} + \gamma_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}L_3^{\cdot} + \cdots)e + N'(\gamma_1'\varepsilon_1'L_1' + \gamma_2'\varepsilon_2'L_2' + \gamma_3'\varepsilon_3'L_3' + \cdots)e.$$

Die Bedeutung aller dieser Darstellungen ist einfach und klar und jede hat ihren besonderen Werth.

Es ist hier der Allgemeinheit wegen vorausgesetzt, dass in dem binären Elektrolyt die Stromleitung durch mehrere Ionenarten geschieht. Dass es solche Fälle giebt, ist bekannt, und hat Herr Frenzel[1]) z. B. am flüssigen Ammoniak, NH_3, nachgewiesen, indem er das Verhältniss der Stromstärke zur jeweiligen elektromotorischen Kraft bestimmte. Findet die Leitung stets nur durch dieselben Ionenarten statt, so muss dieses Verhältniss, wenn es nicht constant bleibt, sich nur in einem Sinne ändern. Treten aber während der Leitung neue Ionenarten hinzu, so kann dieses Verhältniss Schwankungen erfahren. Der Genannte hat dieses an Lösungen vieler Salze im flüssigen Ammoniak erkundet. Und indem er fand, dass, um welche Salze es sich auch handelte, die Schwankungen immer für dieselben elektromotorischen Kräfte eintraten, schloss er mit Recht, dass sie aus den Leitungsänderungen im Ammoniak selbst zu erklären sind. Dementsprechend nimmt er an, dass die Leitung zuerst durch NH_2' und $H^{\cdot}$ geschieht. Dass sodann $2\,NH_2'$ zerfällt in $2\,NH''$ und $H^{\cdot}$, die Leitung geschieht nun durch NH_2', $H^{\cdot}$ und NH'', $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$. Nun zerfällt auch noch $3\,NH''$ in $3\,N'''$ und $3\,H^{\cdot}$, wodurch die neuen Ionen N''' und $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ hinzutreten. Die Kationen bleiben immer die gleichen, nämlich $H^{\cdot}$, die Anionen aber sind NH_2', NH'', N''' nach einander und zugleich. Und wenn diese Anionen den Strom in verschiedener Weise leiten, müssen Stromschwankungen eintreten, da die Anionen des einen Theils immer auf Kosten des anderen entstehen. Wegen der zahlenmässigen Belege darf ich auf die Arbeit des Genannten verweisen, einiges kommt noch zur Sprache. Jedenfalls sind auch solche Verhältnisse stufenweiser Ionisirung in die obigen Gleichungen eingeschlossen.

Ebenso bestehen die Gleichungen, wenn Hydratisirung, Hydrolyse oder sonst eine Umsetzung vorhanden sein sollte.

Ueberhaupt haben die Gleichungen ganz allgemeine Bedeutung, unabhängig von irgend welchen Nebenvorgängen, wenn sie auf die in jedem Moment thatsächlich auftretenden Ionen bezogen werden. Sie drücken nichts weiter aus als die Annahme, dass die Stromleitung durch Molekeln bewirkt wird, die wir Ionen nennen, und durch sie allein, ohne jede Rücksicht darauf, ob Elektrolyt und Lösungsmittel sonst noch irgend welche Veränderungen erfahren.

Will man aber die Formeln anwenden, so ist man gezwungen, in sie Voraussetzungen einzuführen, die die Vorgänge in der Lösung als solche betreffen. Denn da man allgemein nicht in der Lage ist, die Molekelnzahlen der Ionen experimentell zu ermitteln, müssen Fälle

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 477, 484, 493 (1899/1900).



herangezogen werden, in denen sie von vornherein bestimmbar sind oder auf Grund einer plausiblen Annahme zur Kenntniss gelangen können.

Als erste und Hauptvereinfachung wird vorausgesetzt, dass das Elektrolyt ausser der Zerlegung in Ionen keine Veränderung in der Lösung erfährt, namentlich also auch nicht mit dem Lösungsmittel oder unter dem Einfluss des Lösungsmittels neue nicht stromleitende Molekeln bildet. Da es immer nur auf die Molekelnanzahlen ankommt, nicht auf deren Beschaffenheit, so bleibt immer noch ein genügender Spielraum für Nebenvorgänge. So darf Hydratisirung des Elektrolyts eintreten, wenn dadurch die Molekelnzahl nicht verändert wird. Hydrolyse dagegen wäre nicht zulässig, denn durch sie entstehen neue Molekeln, die neue Ionen geben können und wandeln sich die Verhältnisse so, als wenn überhaupt nicht oder nicht allein das ursprüngliche Elektrolyt in Lösung gegeben wäre, sondern die Lösung andere Elektrolyte mit einem Theile dieses ursprünglichen Elektrolyts oder ohne einen solchen betroffen hätte. Bezeichnen wir ein Salz mit SB, eine Säure mit S, eine Base mit B, so gäbe die Hydrolyse mit Wasser als Lösungsmittel

$$SB + H_2O = S + B.$$

Das Salz kann in Ionen zerfallen und ebenso die Säure und die Base. Die Verhältnisse lägen aber so, als hätten wir drei Elektrolyte zu gewissen Theilen αSB, βS, γB in die Lösung gethan und nicht das eine Elektrolyt SB. Und so in anderen Fällen.

Also wir lassen jene Vereinfachung eintreten, entsprechen dann die Formeln der Erfahrung nicht, so war eben die Vereinfachung unzulässig, und es ist auf das Vorhandensein von Nebenvorgängen zu schliessen (S. 570 ff.), in welchem Falle dann die allgemeinen Formeln wieder zu ihrem Rechte kommen.

Es sei (N_{12}) die Zahl (unzersetzter) Molekeln des Elektrolyts vor der Dissociation, N_{12} die entsprechende Zahl (gleichfalls unzersetzter) Molekeln des Elektrolyts nach der Dissociation, so ist der Activitätscoëfficient oder das Dissociationsverhältniss (Bd. 3, 1, S. 14)

$$\alpha = \frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})}. \tag{19}$$

Tritt nun nichts weiter ein als Ionisation und zerfällt eine Molekel des Elektrolyts in $\nu_1^{\cdot}, \nu_2^{\cdot}, \nu_3^{\cdot}, \ldots$ positive, $\nu_1', \nu_2', \nu_3', \ldots$ negative Ionen gewisser Arten, so haben wir allgemein

$$N_i^{\cdot} = [(N_{12}) - N_{12}]\,\nu_i^{\cdot}, \quad N_i' = [(N_{12}) - N_{12}]\,\nu_i' \tag{20$_1$}$$

oder

$$N_i^{\cdot} = (N_{12})\,\alpha\,\nu_i^{\cdot}, \quad N_i' = (N_{12})\,\alpha\,\nu_i', \tag{20$_2$}$$

und es wird

$$\varkappa = (N_{12})(\nu_1^{\cdot} v_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot 2} + \nu_2^{\cdot} v_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot 2} + \nu_3^{\cdot} v_3^{\cdot} \varepsilon_3^{\cdot 2} + \cdots + \nu_1' v_1' \varepsilon_1'^2 + \nu_2' v_2' \varepsilon_2'^2 + \nu_3' v_3' \varepsilon_3'^2 + \cdots)\,\alpha e^2. \tag{21$_1$}$$

$$21_2)\qquad \varkappa = (N_{12})(\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}L_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}L_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}L_3^{\cdot} + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'L_1' + \nu_2'\varepsilon_2'L_2' + \nu_3'\varepsilon_3'L_3' + \cdots)\,e\,\alpha.$$

Zugleich haben wir

$$22)\qquad \nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot} + \cdots = \nu_1'\varepsilon_1' + \nu_2'\varepsilon_2' + \nu_3'\varepsilon_3' + \cdots = [\nu\,\varepsilon],$$

$$23)\qquad \frac{c_1^{\cdot}}{\nu_1^{\cdot}} = \frac{c_2^{\cdot}}{\nu_2^{\cdot}} = \frac{c_3^{\cdot}}{\nu_3^{\cdot}} = \cdots = \frac{c_1'}{\nu_1'} = \frac{c_2'}{\nu_2'} = \frac{c_3'}{\nu_3'} = \cdots,$$

wo $[\nu\,\varepsilon]$ abkürzend für eine der beiden Summen steht und die Zahl positiver bezw. negativer Valenzen einer Molekel des Elektrolyts angiebt. Setzen wir also

$$24)\qquad (N_{12}) = \frac{\eta}{[\nu\,\varepsilon]},$$

so bedeutet η die Aequivalentzahl des Elektrolyts. Es wird aber

$$21_3)\qquad \varkappa = \eta\,(\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot 2}v_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot 2}v_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot 2}v_3^{\cdot} + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'^2v_1' + \nu_2'\varepsilon_2'^2v_2' + \nu_3'\varepsilon_3'^2v_3' + \cdots)[\nu\,\varepsilon]^{-1}\alpha\,e^2,$$

$$21_4)\qquad \varkappa = \eta\,(\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}L_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}L_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}L_3^{\cdot} + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'L_1' + \nu_2'\varepsilon_2'L_2' + \nu_3'\varepsilon_3'L_3' + \cdots)[\nu\,\varepsilon]^{-1}\alpha\,e,$$

und zugleich die Aequivalentleitfähigkeit

$$25_1)\qquad \lambda = (\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot 2}v_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot 2}v_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot 2}v_3^{\cdot} + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'^2v_1' + \nu_2'\varepsilon_2'^2v_2' + \nu_3'\varepsilon_3'^2v_3' + \cdots)[\nu\,\varepsilon]^{-1}\alpha\,e^2,$$

$$25_2)\qquad \lambda = (\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}L_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}L_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}L_3^{\cdot} + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'L_1' + \nu_2'\varepsilon_2'L_2' + \nu_3'\varepsilon_3'L_3' + \cdots)[\nu\,\varepsilon]^{-1}\alpha\,e.$$

Für ein binäres Elektrolyt, welches in $\nu^{\cdot}$ gleichartige positive und ν' gleichartige negative Ionen zerfällt, bekommen wir hiernach

$$26_1)\qquad \varkappa = \eta\,(\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot 2}v^{\cdot} + \nu'\varepsilon'^2v')\,\frac{2}{\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} + \nu'\varepsilon'}\,\alpha\,e^2,$$

$$27_1)\qquad \lambda = (\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot 2}v^{\cdot} + \nu'\varepsilon'^2v')\,\frac{2}{\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} + \nu'\varepsilon'}\,\alpha\,e^2,$$

und weil

$$\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = \nu'\varepsilon' = \overline{\nu\,\varepsilon},$$

ist

$$26_2)\qquad \varkappa = \eta\,(\varepsilon^{\cdot}v^{\cdot} + \varepsilon'v')\,\alpha\,e^2 = \eta\,(L^{\cdot} + L')\,\alpha\,e,$$

$$27_2)\qquad \lambda = (\varepsilon^{\cdot}v^{\cdot} + \varepsilon'v')\,\alpha\,e^2 = (L^{\cdot} + L')\,\alpha\,e.$$

Zerfällt das Elektrolyt in nur je eine Molekel, so dass $\nu^{\cdot} = \nu' = 1$, $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon' = \varepsilon$ ist, so wird

$$28\,a_1)\qquad \varkappa = \eta\,(v^{\cdot} + v')\,\varepsilon\,\alpha\,e^2 = \eta\,(L^{\cdot} + L')\,\alpha\,e,$$

$$28\,b_1)\qquad \lambda = (v^{\cdot} + v')\,\varepsilon\,\alpha\,e^2 = (L^{\cdot} + L')\,\alpha\,e.$$

Vielfach setzt man noch

$$29)\qquad \begin{cases} L_1^{\cdot}\alpha = l_1^{\cdot}, & L_2^{\cdot}\alpha = l_2^{\cdot}, \quad L_3^{\cdot}\alpha = l_3^{\cdot}, \ldots; \\ L_1'\alpha = l_1', & L_2'\alpha = l_2', \quad L_3'\alpha = l_3', \ldots, \end{cases}$$

und nennt die l die Beweglichkeiten der Ionen im Dissociationsverhältniss α. Es wird dann auch

$$21_5)\qquad \varkappa = \eta\,(\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}l_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}l_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}l_3^{\cdot} + \cdots$$
$$+ \nu_1'\varepsilon_1'l_1' + \nu_2'\varepsilon_2'l_2' + \nu_3'\varepsilon_3'l_3' + \cdots)\,\overline{\nu\varepsilon}^{-1}\,e,$$

$$25_3)\qquad \lambda = \quad (\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}l_1^{\cdot} + \nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}l_2^{\cdot} + \nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}l_3^{\cdot} + \cdots$$
$$+ \nu_1'\varepsilon_1'l_1' + \nu_2'\varepsilon_2'l_2' + \nu_3'\varepsilon_3'l_3' + \cdots)\,\overline{\nu\varepsilon}^{-1}\,e,$$

und für ein einfaches binäres Elektrolyt

$$28\,a_2)\qquad \varkappa = \eta\,(l^{\cdot} + l')\,e,$$

$$28\,b_2)\qquad \lambda = \quad (l^{\cdot} + l')\,e.$$

Die letzten beiden Gleichungen stellen die Kohlrausch'schen Formeln für den genannten Fall dar. Wir besitzen in ihnen das Kohlrausch'sche Leitfähigkeitsgesetz, und es gilt also, wenn von allen anderen Aenderungen des Elektrolyts als solchen, die unmittelbar die beiden Ionen ergeben, abgesehen wird. Dass die l in der angegebenen Weise von der Dissociation abhängen, hat Herr Arrhenius entdeckt.

Wenn die Ionisirung vollständig, das ganze Elektrolyt also ohne Rest in Ionen zerfallen ist, wird $\alpha = 1$, für diesen Fall bezeichnen wir die l durch l_∞ und haben

$$28\,c)\qquad \varkappa_\infty = \eta\,(l_\infty^{\cdot} + l_\infty')\,e = \eta\,(L^{\cdot} + L')\,e,$$

$$28\,d)\qquad \lambda_\infty = \quad (l_\infty^{\cdot} + l_\infty')\,e = (L^{\cdot} + L')\,e,$$

$$28\,e)\qquad \lambda = \frac{l^{\cdot} + l'}{l_\infty^{\cdot} + l_\infty'}\,\lambda_\infty = \frac{l^{\cdot} + l'}{L^{\cdot} + L'}\,\lambda_\infty.$$

Erfahrungsmässig soll vollständige Ionisirung allgemein bei allen Elektrolyten eintreten, wenn von dem Elektrolyt im Verhältniss zum Lösungsmittel nur wenig in Lösung gegeben ist, man spricht dann übertragen von unendlicher Verdünnung, die l_∞ oder die L sind die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung, ebenso die $\varkappa_\infty$, λ_∞ die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung. Bei den starken Elektrolyten soll die vollständige Ionisirung schon bei endlichen Verdünnungen geschehen. Auf diese Verhältnisse und die letzten Formeln kommen wir später zurück.

Obwohl die Gleichungen noch sehr eingehende Untersuchung finden werden, will ich doch schon an dieser Stelle einige Zahlen mittheilen. die zur Uebersicht über den Werth des Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetzes dienen können.

Nach einer Methode, deren Darlegung später erfolgen muss (S. 620), ist man in der Lage, unabhängig von Strommessungen die Summe der Beweglichkeiten $l^{\cdot} + l'$ unmittelbar zu bestimmen und damit λ nach dem Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetze zu berechnen. Dividirt man die beobachtete Zahl für λ durch die so berechnete, so sollte 1 als Quotient gewonnen werden. Nach Herrn Masson[1]) war für wässerige Lösungen und bei 18^0 C.:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 520 (1899).

Elektrolyt	$10^3 \eta$	$\frac{\lambda \text{ beob.}}{\lambda \text{ ber.}}$	Elektrolyt	$10^3 \eta$	$\frac{\lambda \text{ beob.}}{\lambda \text{ ber.}}$
NH_4Cl	1	1,005	$^1/_2 K_2SO_4$	0,5	1,002
KCl	0,5	1,017		1	0,951
	1	1,032	$^1/_2 Na_2SO_4$	0,5	1,005
	3	0,014		1	0,950
$NaCl$	0,5	1,023	$^1/_2 Li_2SO_4$	0,5	1,021
	1	1,018		1	1,006
	2	1,022		2	0,907
$LiCl$	0,5	1,004	$^1/_2 MgSO_4$	0,5	0,942
	1	1,013		1	0,861
				2	0,807

Bei allen Elektrolyten ist also eine Abweichung vom Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetze vorhanden, die im Durchschnitt mit wachsender Concentration ansteigt. Bei Magnesiumsulfat ist sie besonders gross. Zu ähnlichen Ergebnissen ist Herr Steele[1]) gelangt. Doch stellen sich nach ihm die Zahlen für Magnesiumsulfat im Durchschnitt günstiger als nach Herrn Masson. Ich führe von diesen Ergebnissen nur diejenigen an, die andere Elektrolyte betreffen als die von dem letztgenannten untersuchten. Sie beziehen sich auf wässerige Lösungen und eine Temperatur von 25° C.:

Elektrolyt	$10^3 \eta$	$\frac{\lambda \text{ beob.}}{\lambda \text{ ber.}}$	Elektrolyt	$10^3 \eta$	$\frac{\lambda \text{ beob.}}{\lambda \text{ ber.}}$
KBr	0,1	0,978	$^1/_2 BaCl_2$	0,5	0,956
	0,5	1,000		1	0,944
	1	1,031		2	0,956
	2	0,998	$^1/_2 SrCl_2$	0,5	0,870
$NaBr$	0,5	1,001		1	0,916
KOH	0,57	1,02		2	1,080
			$^1/_2 CaCl_2$	0,5	1,04
				1	1,03
				2	0,973
			$^1/_2 MgCl_2$	0,5	1,01
				1	1,05
				2	0,968
			$^1/_2 CuSO_4$	1	1,06
				2	0,965
			K_2CrO_4	0,5	0,965
				2	0,910

Also diese Zahlen sind dem Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetze im Allgemeinen günstig.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 720 (1902).

Für Lösungen in flüssigem Ammoniak werde ich später (S. 636) einige Ergebnisse mittheilen, da dieses Kohlrausch'sche Gesetz mit einem weiteren, gleichfalls von Herrn F. Kohlrausch entdeckten Gesetze in Zusammenhang steht.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Geschwindigkeiten der Ionenbewegung über und beziehen uns auf die Grössen $u^{\cdot}$, u'. Diese sind bestimmt durch die treibende Kraft der freien Elektricitäten, die, auf Elektricitätseinheit bezogen, für alle Ionen gleichen Werth hat. Zweitens kommen die Widerstände, welche das Lösungsmittel, das Elektrolyt und die einzelnen Ionenschaaren jedem sich bewegenden Ion entgegensetzen. Diese Widerstände werden aus Reibung, Viscosität, Stoss u. s. f. bestehen. Sie brauchen sich nicht immer als bewegungshindernd geltend zu machen, Stösse z. B. können die Bewegung auch fördern. Wir nehmen an, dass jeder Widerstand gegen irgend eine Substanz proportional sei der relativen Bewegung des betreffenden Ion gegen diese Substanz. Alsdann haben wir, wenn die unzersetzten Theile der Lösung als völlig ruhend angesehen werden, das System von Gleichungen:

$$30)\quad \begin{cases} m^{\cdot}_i \dfrac{du^{\cdot}_i}{dt} = R^{\cdot}_i - (a^{\cdot}_i)\,u^{\cdot}_i - a^{\cdot\cdot}_{i1}(u^{\cdot}_i - u^{\cdot}_1) - a^{\cdot\cdot}_{i2}(u^{\cdot}_i - u^{\cdot}_2) - \cdots \\ \qquad - a^{\cdot\prime}_{i1}(u^{\cdot}_i - u'_1) - a^{\cdot\prime}_{i2}(u^{\cdot}_i - u'_2) - \cdots; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, \\ m'_i \dfrac{du'_i}{dt} = R'_i - (a'_i)\,u'_i - a''_{i1}(u'_i - u'_1) - a''_{i2}(u'_i - u'_2) - \cdots \\ \qquad - a'^{\cdot}_{i1}(u'_i - u^{\cdot}_1) - a'^{\cdot}_{i2}(u'_i - u^{\cdot}_2) - \cdots; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, \end{cases}$$

woselbst die m die Moleculargewichte der Ionen sind und die a Widerstandsfactoren bedeuten, von denen die (a_i) sich auf alle nicht zersetzten Theile des Elektrolyts beziehen, die $a^{\cdot\cdot}$ die positiver Ionen auf positive, die a'' die negativer auf negative, die $a^{\cdot\prime}$ die negativer auf positive, endlich die $a'^{\cdot}$ die positiver auf negative betreffen. Aus diesem System simultaner Differentialgleichungen wären die u zu berechnen. Da die Grösse R von t nicht abhängt, bietet die Integration dieses Systems keine Schwierigkeit. Man hat allgemein

$$31)\quad \begin{cases} u^{\cdot}_i = A^{\cdot}_i + B^{\cdot}_{i1} e^{-a^{\cdot\cdot}_1 t} + B^{\cdot}_{i2} e^{-a^{\cdot\cdot}_2 t} + \cdots + C^{\cdot}_{i1} e^{-a^{\cdot\prime}_1 t} + C^{\cdot}_{i2} e^{-u^{\cdot\prime}_2 t} + \cdots, \\ u'_i = A'_i + B'_{i1} e^{-a''_1 t} + B'_{i2} e^{-u''_2 t} + \cdots + C'_{i1} e^{-u'^{\cdot}_1 t} + C'_{i2} e^{-a'^{\cdot}_2 t} + \cdots, \end{cases}$$

und es ist erstens

$$32)\quad \begin{cases} R^{\cdot}_i = (a^{\cdot}_i)\,A^{\cdot}_i + a^{\cdot\cdot}_{i1}(A^{\cdot}_i - A^{\cdot}_1) + a^{\cdot\cdot}_{i2}(A^{\cdot}_i - A^{\cdot}_2) + \cdots \\ \qquad + a^{\cdot\prime}_{i1}(A^{\cdot}_i - A'_1) + a^{\cdot\prime}_{i2}(A^{\cdot}_i - A'_2) + \cdots; \\ R'_i = (a'_i)\,A'_i + a''_{i1}(A'_i - A'_1) + u''_{i2}(A'_i - A'_2) + \cdots \\ \qquad + a'^{\cdot}_{i1}(A'_i - A^{\cdot}_1) + a'^{\cdot}_{i2}(A'_i - A^{\cdot}_2) + \cdots, \end{cases}$$

aus welchen Gleichungen die A als Functionen der a und von R sich ergeben, zweitens haben wir

$$33)\quad \begin{cases} m_i^{\cdot} B_{il}^{\cdot} \alpha_l^{\cdot\cdot} = a_{i1}^{\cdot\cdot}(B_{il}^{\cdot} - B_{1l}^{\cdot}) + a_{i2}^{\cdot\cdot}(B_{il}^{\cdot} - B_{2l}^{\cdot}) + \cdots \\ \quad + a_{i1}^{\cdot\prime}(B_{il}^{\cdot} - C_{1l}^{\prime}) + a_{i2}^{\cdot\prime}(B_{il}^{\cdot} - C_{2l}^{\prime}) + \cdots = 0, \\ m_i C_{il}^{\cdot} \alpha_l^{\cdot\prime} = a_{i1}^{\cdot\cdot}(C_{il}^{\cdot} - C_{1l}^{\cdot}) + a_{i2}^{\cdot\cdot}(C_{il}^{\cdot} - C_{2l}^{\cdot}) + \cdots \\ \quad + a_{i1}^{\cdot\prime}(C_{il}^{\cdot} - B_{1l}^{\prime}) + a_{i2}^{\cdot\prime}(C_{il}^{\cdot} - B_{2l}^{\prime}) + \cdots = 0, \\ m_i^{\prime} B_{il}^{\prime} \alpha_l^{\prime\prime} = a_{i1}^{\prime\prime}(B_{il}^{\prime} - B_{1l}^{\prime}) + a_{i2}^{\prime\prime}(B_{il}^{\prime} - B_{2l}^{\prime}) + \cdots \\ \quad + a_{i1}^{\prime\cdot}(B_{il}^{\prime} - C_{1l}^{\cdot}) + a_{i2}^{\prime\cdot}(B_{il}^{\prime} - C_{2l}^{\cdot}) + \cdots = 0, \\ m_i^{\prime} B_{il}^{\prime} \alpha_l^{\prime\cdot} = a_{i1}^{\prime\prime}(C_{il}^{\prime} - C_{1i}^{\prime}) + a_{i2}^{\prime\prime}(C_{il}^{\prime} - C_{2l}^{\prime}) + \cdots \\ \quad + a_{i1}^{\prime\cdot}(C_{il}^{\prime} - B_{1l}^{\cdot}) + a_{i2}^{\prime\cdot}(C_{il}^{\prime} - B_{2l}^{\cdot}) + \cdots = 0, \end{cases}$$

woselbst i, l Indices sind, die der Zahl der Ionen entsprechen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass man in der Steigerung der Frequenz der Wechselströme so weit kommen wird, dass die Abhängigkeit der Ionenbewegung von der Zeit zu Tage treten kann. Vielleicht erhalten dann die Gleichungen unter 33) einige Bedeutung. Einstweilen liegt noch kein Anlass vor, die Ionengeschwindigkeiten anders als constant anzusehen. Es bleiben dann nur die Beziehungen unter 32), in denen man nunmehr an Stelle der A die u selbst setzen darf.

Wir haben dann

$$34_1)\quad \begin{cases} R_i^{\cdot} = (a_i^{\cdot}) u_i^{\cdot} + a_{i1}^{\cdot\cdot}(u_i^{\cdot} - u_1^{\cdot}) + a_{i2}^{\cdot\cdot}(u_i^{\cdot} - u_2^{\cdot}) + \cdots \\ \qquad + a_{i1}^{\cdot\prime}(u_i^{\cdot} - u_1^{\prime}) + a_{i2}^{\cdot\prime}(u_i^{\cdot} - u_2^{\prime}) + \cdots \\ R_i^{\prime} = (a_i^{\prime}) u_i^{\prime} + a_{i1}^{\prime\prime}(u_i^{\prime} - u_1^{\prime}) + a_{i2}^{\prime\prime}(u_i^{\prime} - u_2^{\prime}) + \cdots \\ \qquad + a_{i1}^{\prime\cdot}(u_i^{\prime} - u_1^{\cdot}) + a_{i2}^{\prime\cdot}(u_i^{\prime} - u_2^{\cdot}) + \cdots \end{cases}$$

Es sei allgemein

$$35)\quad \begin{cases} (a_i^{\cdot}) + a_{i1}^{\cdot\cdot} + a_{i2}^{\cdot\cdot} + \cdots + a_{i1}^{\cdot\prime} + a_{i2}^{\cdot\prime} + \cdots = [a_i^{\cdot}], \\ (a_i^{\prime}) + a_{i1}^{\prime\prime} + a_{i2}^{\prime\prime} + \cdots + a_{i1}^{\prime\cdot} + a_{i2}^{\prime\cdot} + \cdots = [a_i^{\prime}]. \end{cases}$$

Indem wir dann setzen

$$36)\quad \begin{cases} u_1^{\cdot} = R_1^{\cdot} \dfrac{W_1^{\cdot}}{W}, \quad u_2^{\cdot} = R_2^{\cdot} \dfrac{W_2^{\cdot}}{W}, \quad u_3^{\cdot} = R_3^{\cdot} \dfrac{W_3^{\cdot}}{W}, \ldots; \\ u_1^{\prime} = R_1^{\cdot} \dfrac{W_1^{\prime}}{W}, \quad u_2^{\prime} = R_2^{\cdot} \dfrac{W_2^{\prime}}{W}, \quad u_3^{\prime} = R_3^{\cdot} \dfrac{W_3^{\prime}}{W}, \end{cases}$$

sind die W die bekannten Determinanten der $[a]$ und a.

Die (a_i) beziehen sich auf die unzersetzten Theile der Lösung. Wir schreiben deshalb

$$37)\quad (a_i^{\cdot}) = a_{i1}^{\cdot} + a_{i2}^{\cdot} + a_{i3}^{\cdot} + \cdots, \quad (a_i^{\prime}) = a_{i1}^{\prime} + a_{i2}^{\prime} + a_{i3}^{\prime} + \cdots$$

Der Punkt bedeutet, dass der Widerstand dieser Theile gegen die Bewegung eines positiven, der Accent, dass er gegen die Bewegung eines negativen Ion gerichtet sein soll. Es wird aber alsdann

$$38)\quad \begin{cases} [a_i^{\cdot}] = a_{i1}^{\cdot} + a_{i2}^{\cdot} + a_{i3}^{\cdot} + \cdots + a_{i1}^{\cdot\cdot} + a_{i2}^{\cdot\cdot} + a_{i3}^{\cdot\cdot} + \cdots \\ \qquad + a_{i1}^{\cdot\prime} + a_{i2}^{\cdot\prime} + a_{i3}^{\cdot\prime} + \cdots, \\ [a_i^{\prime}] = a_{i1}^{\prime} + a_{i2}^{\prime} + a_{i3}^{\prime} + \cdots + a_{i1}^{\prime\prime} + a_{i2}^{\prime\prime} + a_{i3}^{\prime\prime} + \cdots \\ \qquad + a_{i1}^{\prime\cdot} + a_{i2}^{\prime\cdot} + a_{i3}^{\prime\cdot} + \cdots \end{cases}$$

Die a werden Producte sein je zweier Grössen, von denen die eine von Gestalt und Umfang des betreffenden Ion abhängt, die andere sich nach der Beschaffenheit dieses Ion und der Lösung bezw. dieses Ion und der anderen Ionen richtet. Hinsichtlich der ersteren Grösse nehmen wir an, dass die Ionen wie kleine Kugeln angesehen werden dürfen. Nach bekannten Entwickelungen [1]) darf man sie dann proportional dem Radius des betreffenden Ion ansehen. Also wären alle $(a_i^{\cdot})$, $a_{i\varkappa}^{\cdot\cdot}$, $a_{i\varkappa}^{\cdot\prime}$ proportional $r_i^{\cdot}$ und alle $(a_i^{\prime})$, $a_{i\varkappa}^{\prime\prime}$, $a_{i\varkappa}^{\prime\cdot}$ proportional $r_i^{\prime}$, woselbst $r^{\cdot}$, $r^{\prime}$ den Radius eines positiven bezw. negativen Ion bedeutet. Von der zweiten Grösse setzen wir voraus, dass sie als Reibungsgrösse behandelt werden darf, wenn sie auch wahrscheinlich der gewöhnlich sogenannten Reibung nicht völlig gleichkommt. Sie soll den Gesetzen der Reibung genügen und in gleicher Weise abzuleiten sein wie diese. Indem wir neue Factoren s einführen, haben wir nunmehr

$$34_2)\quad \begin{cases} R_i^{\cdot} = r_i^{\cdot} \{(\varrho_i^{\cdot}) u_i^{\cdot} + \varrho_{i1}^{\cdot\cdot} (u_i^{\cdot} - u_1^{\cdot}) + \varrho_{i2}^{\cdot\cdot} (u_i^{\cdot} - u_2^{\cdot}) + \cdots \\ \qquad + \varrho_{i1}^{\cdot\prime} (u_i^{\cdot} - u_1^{\prime}) + \varrho_{i2}^{\cdot\prime} (u_i^{\cdot} - u_2^{\prime}) + \cdots \} s_i^{\cdot}, \\ R_i^{\prime} = r_i^{\prime} \{(\varrho_i^{\prime}) u_i^{\prime} + \varrho_{i1}^{\prime\prime} (u_i^{\prime} - u_1^{\prime}) + \varrho_{i2}^{\prime\prime} (u_i^{\prime} - u_2^{\prime}) + \cdots \\ \qquad + \varrho_{i1}^{\prime\cdot} (u_i^{\prime} - u_1^{\cdot}) + \varrho_{i2}^{\prime\cdot} (u_i^{\prime} - u_2^{\cdot}) + \cdots \} s_i^{\prime}. \end{cases}$$

Ueber die Factoren s könnte man vielleicht die Annahme machen, dass sie lediglich Zahlen darstellen, sie wären dann einander gleich und betrügen nach einer Berechnung von Stokes [2]) 6π. Wir wollen sie jedoch in unbestimmter Form noch beibehalten.

Die weiteren Betrachtungen schränke ich zunächst ein auf ein binäres Elektrolyt. Ich nehme auch einstweilen an, dass nur zwei Ionenarten vorhanden sind. Wir können dann die unteren Indices fortlassen. $(a^{\cdot})$, $(a^{\prime})$ sind proportional den Widerständen der beiden Ionen gegen die unzersetzte Lösung, $a^{\cdot\prime}$, $a^{\prime\cdot}$ proportional den Widerständen der beiden Ionenarten gegen einander und als solche als von gleicher Grösse anzusehen.

Die Gleichungen unter 34) geben wegen $R^{\cdot} = (R)\varepsilon e$, $R^{\prime} = (R)\varepsilon e$

$$39)\quad \begin{cases} (R)\varepsilon e = (a^{\cdot}) u^{\cdot} + a^{\cdot\prime}(u^{\cdot} - u^{\prime}) = u^{\cdot}[(a^{\cdot}) + a^{\cdot\prime}] - u^{\prime} a^{\cdot\prime} \\ (R)\varepsilon e = (a^{\prime}) u^{\prime} + a^{\prime\cdot}(u^{\prime} - u^{\cdot}) = u^{\prime}[(a^{\prime}) + a^{\prime\cdot}] - u^{\cdot} a^{\prime\cdot}, \end{cases}$$

woraus folgt

$$40_1)\quad \begin{cases} u^{\cdot} = (R) \dfrac{(a^{\prime}) + a^{\prime\cdot} + a^{\cdot\prime}}{[(a^{\cdot}) + a^{\cdot\prime}][(a^{\prime}) + a^{\prime\cdot}] - a^{\cdot\prime} a^{\prime\cdot}} \varepsilon e, \\ u^{\prime} = (R) \dfrac{(a^{\cdot}) + a^{\cdot\prime} + a^{\prime\cdot}}{[(a^{\cdot}) + a^{\cdot\prime}][(a^{\prime}) + a^{\prime\cdot}] - a^{\cdot\prime} a^{\prime\cdot}} \varepsilon e, \end{cases}$$

und unter Einführung der r, s und ϱ

---

[1]) G. Kirchhoff, Mechanik, 1. Aufl., 1876, S. 381, Formel 22). — [2]) G. Kirchhoff, l. c.

$$40_2)\quad \begin{cases} u^{\cdot} = (R)\,\dfrac{1}{r^{\cdot}r^{\prime}s^{\cdot}s^{\prime}}\,\dfrac{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot\prime} + r^{\prime}s^{\prime}[\varrho^{\prime\cdot} + (\varrho^{\prime})]}{[(\varrho^{\prime}) + \varrho^{\prime\cdot}][(\varrho^{\cdot}) + \varrho^{\cdot\prime}] - \varrho^{\cdot\prime}\varrho^{\prime\cdot}}\,\varepsilon e, \\ u^{\prime} = (R)\,\dfrac{1}{r^{\prime}r^{\cdot}s^{\prime}s^{\cdot}}\,\dfrac{r^{\prime}s^{\prime}\varrho^{\prime\cdot} + r^{\cdot}s^{\cdot}[\varrho^{\cdot\prime} + (\varrho^{\cdot})]}{[(\varrho^{\prime}) + \varrho^{\prime\cdot}][(\varrho^{\cdot}) + \varrho^{\cdot\prime}] - \varrho^{\cdot\prime}\varrho^{\prime\cdot}}\,\varepsilon e. \end{cases}$$

Darf man die $\varrho^{\cdot\prime}$, $\varrho^{\prime\cdot}$ als einander gleich, $= \bar{\varrho}$, ansehen, so wird

$$41)\quad \begin{cases} u^{\cdot} = (R)\,\dfrac{1}{r^{\cdot}r^{\prime}s^{\cdot}s^{\prime}}\,\dfrac{r^{\prime}s^{\prime}(\varrho^{\prime}) + \bar{\varrho}\,(r^{\cdot}s^{\cdot} + r^{\prime}s^{\prime})}{(\varrho^{\cdot})(\varrho^{\prime}) + \bar{\varrho}\,[(\varrho^{\cdot}) + (\varrho^{\prime})]}\,\varepsilon e, \\ u^{\prime} = (R)\,\dfrac{1}{r^{\prime}r^{\cdot}s^{\prime}s^{\cdot}}\,\dfrac{r^{\cdot}s^{\cdot}(\varrho^{\cdot}) + \bar{\varrho}\,(r^{\prime}s^{\prime} + r^{\cdot}s^{\cdot})}{(\varrho^{\prime})(\varrho^{\cdot}) + \bar{\varrho}\,[(\varrho^{\prime}) + (\varrho^{\cdot})]}\,\varepsilon e. \end{cases}$$

Gewöhnlich vernachlässigt man die Reibung der Ionen gegen einander oder sieht sie als in der Reibung je des Ion gegen den übrigen Theil der Lösung einbegriffen an. Ersetzen wir für diesen Fall $(\varrho^{\cdot})$ und $(\varrho^{\prime})$ durch $\varrho^{\cdot}$ und $\varrho^{\prime}$, so wird

$$42)\quad u^{\cdot} = \frac{(R)}{r^{\cdot}s^{\cdot}}\,\frac{\varepsilon e}{\varrho^{\cdot}},\quad u^{\prime} = \frac{(R)}{r^{\prime}s^{\prime}}\,\frac{\varepsilon e}{\varrho^{\prime}}.$$

Für die Leitfähigkeit erhalten wir allgemein

$$43_1)\quad \varkappa = \frac{1}{r^{\cdot}r^{\prime}s^{\cdot}s^{\prime}}\,\frac{e^2}{[(\varrho^{\prime}) + \varrho^{\prime\cdot}][(\varrho^{\cdot}) + \varrho^{\cdot\prime}] - \varrho^{\cdot\prime}\varrho^{\prime\cdot}}$$
$$\Big(N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot 2}\{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot\prime} + r^{\prime}s^{\prime}[\varrho^{\prime\cdot} + (\varrho^{\prime})]\} + N^{\prime}\varepsilon^{\prime 2}\{r^{\prime}s^{\prime}\varrho^{\prime\cdot} + r^{\cdot}s^{\cdot}[\varrho^{\cdot\prime} + (\varrho^{\cdot})]\}\Big)$$

oder

$$43_2)\quad \varkappa = \frac{1}{r^{\cdot}r^{\prime}s^{\cdot}s^{\prime}}\,\frac{N\varepsilon^2 e^2}{[(\varrho^{\prime}) + \varrho^{\prime\cdot}][(\varrho^{\cdot}) + \varrho^{\cdot\prime}] - \varrho^{\cdot\prime}\varrho^{\prime\cdot}}$$
$$\Big(r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot\prime} + r^{\prime}s^{\prime}\varrho^{\prime\cdot} + r^{\cdot}s^{\cdot}[\varrho^{\cdot\prime} + (\varrho^{\cdot})] + r^{\prime}s^{\prime}[\varrho^{\prime\cdot} + (\varrho^{\prime})]\Big).$$

Sodann für $\varrho^{\cdot\prime} = \varrho^{\prime\cdot} = \bar{\varrho}$

$$44)\quad \varkappa = \frac{1}{r^{\cdot}r^{\prime}s^{\cdot}s^{\prime}}\,\frac{N\varepsilon^2 e^2}{[(\varrho^{\prime}) + \bar{\varrho}][(\varrho^{\cdot}) + \bar{\varrho}] - \bar{\varrho}^2}$$
$$\Big(r^{\cdot}s^{\cdot}(\varrho^{\cdot}) + r^{\prime}s^{\prime}(\varrho^{\prime}) + 2\bar{\varrho}\,(r^{\cdot}s^{\cdot} + r^{\prime}s^{\prime})\Big).$$

Zuletzt, wenn man $\bar{\varrho}$ vernachlässigt,

$$45)\quad \varkappa = \left(\frac{1}{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot}} + \frac{1}{r^{\prime}s^{\prime}\varrho^{\prime}}\right) N\varepsilon^2 e^2$$

und die Aequivalentleitfähigkeit ist im Falle, dass keine Nebenvorgänge stattfinden,

$$46)\quad \lambda = \left(\frac{1}{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot}} + \frac{1}{r^{\prime}s^{\prime}\varrho^{\prime}}\right)\alpha\,\varepsilon^2 e^2.$$

Wir nehmen ferner an, dass es sich um eine Mischung von binären Elektrolyten handelt. Charakterisiren wir die Elektrolyte durch die Buchstaben $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ u. s. f., so haben wir

$$47)\quad \varkappa = \eta_{\mathfrak{a}}(v^{\cdot}_{\mathfrak{a}} + v'_{\mathfrak{a}})\,\varepsilon_{\mathfrak{a}}\,\alpha_{\mathfrak{a}}\,e^2 + \eta_{\mathfrak{b}}(v^{\cdot}_{\mathfrak{b}} + v'_{\mathfrak{b}})\,\varepsilon_{\mathfrak{b}}\,\alpha_{\mathfrak{b}}\,e^2 + \eta_{\mathfrak{c}}(v^{\cdot}_{\mathfrak{c}} + v'_{\mathfrak{c}})\,\varepsilon_{\mathfrak{c}}\,\alpha_{\mathfrak{c}}\,e^2 + \cdots$$

woselbst

$$48)\quad \frac{\eta_{\mathfrak{a}}}{(\overline{\nu\varepsilon})_{\mathfrak{a}}} = (N_{12})_{\mathfrak{a}},\quad \frac{\eta_{\mathfrak{b}}}{(\overline{\nu\varepsilon})_{\mathfrak{b}}} = (N_{12})_{\mathfrak{b}},\quad \frac{\eta_{\mathfrak{c}}}{(\overline{\nu\varepsilon})_{\mathfrak{c}}} = (N_{12})_{\mathfrak{c}}.$$

Setzen wir

$$49)\quad \frac{\eta}{(\overline{\nu\varepsilon})_{\mathfrak{a}} + (\overline{\nu\varepsilon})_{\mathfrak{b}} + (\overline{\nu\varepsilon})_{\mathfrak{c}} + \cdots} = (N_{12})_{\mathfrak{a}} + (N_{12})_{\mathfrak{b}} + (N_{12})_{\mathfrak{c}} + \cdots,$$

so können wir für diesen Fall als Aequivalentfähigkeit definiren

$$50)\quad \lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \frac{\eta_{\mathfrak{a}}}{\eta}(v^{\cdot}_{\mathfrak{a}} + v'_{\mathfrak{a}})\,\varepsilon_{\mathfrak{a}}\,\alpha_{\mathfrak{a}}\,e^2 + \frac{\eta_{\mathfrak{b}}}{\eta}(v^{\cdot}_{\mathfrak{b}} + v'_{\mathfrak{b}})\,\varepsilon_{\mathfrak{b}}\,\alpha_{\mathfrak{b}}\,e^2 + \frac{\eta_{\mathfrak{c}}}{\eta}(v^{\cdot}_{\mathfrak{c}} + v'_{\mathfrak{c}})\,\varepsilon_{\mathfrak{c}}\,\alpha_{\mathfrak{c}}\,e^2 + \cdots$$

Zu beachten ist, dass die Dissociationsgrössen α der Elektrolyte in der gemeinsamen Lösung nicht denen gleich zu sein brauchen, die sich unter sonst gleichen Verhältnissen einstellen würden, wenn jedes der Elektrolyte allein in der Lösung sich befände. Findet Isohydrie statt (Bd. 3, 1, S. 111 ff.), so ist das allerdings der Fall. Wenn dann die v in der gemeinsamen Lösung die gleichen Werthe haben, wie in Lösungen jedes Elektrolytes für sich, so ist für solche isohydrische Elektrolyte

$$51)\quad \varkappa = \varkappa_{\mathfrak{a}} + \varkappa_{\mathfrak{b}} + \varkappa_{\mathfrak{c}} + \cdots = \eta_{\mathfrak{a}}\lambda_{\mathfrak{a}} + \eta_{\mathfrak{b}}\lambda_{\mathfrak{b}} + \eta_{\mathfrak{c}}\lambda_{\mathfrak{c}} + \cdots$$

$$52)\quad \lambda = \frac{\eta_{\mathfrak{a}}}{\eta}\lambda_{\mathfrak{a}} + \frac{\eta_{\mathfrak{b}}}{\eta}\lambda_{\mathfrak{b}} + \frac{\eta_{\mathfrak{c}}}{\eta}\lambda_{\mathfrak{c}} + \cdots$$

Hierauf hat Herr Arrhenius hingewiesen.

Da an der Leitung immer die gleichen Elektrovalenzen betheiligt sind, muss man noch haben

$$53)\quad (N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_{\mathfrak{a}} + (N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_{\mathfrak{b}} + (N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_{\mathfrak{c}} + \cdots = (N'\varepsilon')_{\mathfrak{a}} + (N'\varepsilon')_{\mathfrak{b}} + (N'\varepsilon')_{\mathfrak{c}} + \cdots,$$

oder, nach Gleichung 14),

$$54)\quad (N_{12})_{\mathfrak{a}}(\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_{\mathfrak{a}}\alpha_{\mathfrak{a}} + (N_{12})_{\mathfrak{b}}(\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_{\mathfrak{b}}\alpha_{\mathfrak{b}} + (N_{12})_{\mathfrak{c}}(\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_{\mathfrak{c}}\alpha_{\mathfrak{c}} + \cdots = (N_{12})_{\mathfrak{a}}(\nu'\varepsilon')_{\mathfrak{a}}\alpha_{\mathfrak{a}} + (N_{12})_{\mathfrak{b}}(\nu'\varepsilon')_{\mathfrak{b}}\alpha_{\mathfrak{b}} + (N_{12})_{\mathfrak{c}}(\nu'\varepsilon')_{\mathfrak{c}}\alpha_{\mathfrak{c}} + \cdots$$

Wenn die Elektrolyte keine Ionen gemeinsam haben, so fordert diese Gleichung, dass sie für jedes Elektrolyt für sich erfüllt wird, alsdann ist allgemein

$$N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = N'\varepsilon' \quad \text{oder} \quad \nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = \nu'\varepsilon'.$$

Davon ist in der Gleichung 47) schon Gebrauch gemacht.

Die Bewegungsgleichungen auch für diesen Fall aufzustellen und aufzulösen, hat nicht die geringste Schwierigkeit, aber im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch keinen Werth.

d) Leitfähigkeit und Reibung.

Wir kehren zum einfachen Fall eines binären Elektrolytes zurück, und zwar zur Gleichung unter 46), S. 586, und der ihr entsprechenden

1) $$\varkappa = \eta \left(\frac{\varDelta^{\cdot}}{\varrho^{\cdot}} + \frac{\varDelta'}{\varrho'}\right) \varepsilon \alpha e,$$

woselbst

$$\varDelta^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} s^{\cdot}}, \quad \varDelta' = \frac{\varepsilon e}{r' s'}$$

gesetzt ist.

Führen wir für die beiden $\varrho^{\cdot}$, ϱ' einen mittleren Werth ϱ ein, so geht diese Gleichung über in

2) $$\varkappa = \frac{\eta}{\varrho}(\varDelta^{\cdot} + \varDelta') \varepsilon \alpha e,$$

und indem

3) $$(\varDelta^{\cdot} + \varDelta') \varepsilon e = F$$

gesetzt wird, in

4) $$\varkappa \varrho = \eta F \alpha, \quad \lambda \varrho = F \alpha.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in den Lösungen und mit ihnen die Leitfähigkeiten würden also bei gleicher Dissociation den Reibungscoëfficienten umgekehrt proportional gehen müssen.

Folgende Zusammenstellung ist einer Abhandlung des Herrn Arrhenius [1]) entnommen. Sie bezieht sich auf Normallösungen (ein Grammäquivalent Elektrolyt in 1 Liter Lösung) in Wasser. Die Einheiten sind willkürlich, es kommt nur auf den Gang an:

Substanz	Reibung ϱ	Leitfähigkeit $\varkappa$
Jodkalium	0,912	968
Kaliumnitrat	0,959	752
Chlorammonium	0,977	907
Chlorkalium	0,978	919
Natriumnitrat	1,051	617
Chlornatrium	1,093	695
$^1/_2$ Kaliumsulfat	1,101	672
$^1/_2$ Chlorbaryum	1,107	658
$^1/_2$ Kaliumcarbonat	1,142	660
Chlorlithium	1,147	591
$^1/_2$ Zinkchlorid	1,189	514
$^1/_2$ Natriumsulfat	1,230	475
Kaliumacetat	1,258	594
$^1/_2$ Lithiumsulfat	1,299	386
$^1/_2$ Zinksulfat	1,362	249
$^1/_2$ Kupfersulfat	1,368	241
$^1/_2$ Magnesiumsulfat	1,379	270

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 295 (1887).

Eine vollständige Umkehrung des Ganges von $\varkappa$ gegen ϱ ist selbstverständlich nicht zu erwarten, da erstens das Lösungsmittel allein nicht entscheidend ist, sondern auch das Elektrolyt (und jedes seiner Ionen) in Frage kommt, und zweitens auch nicht gleiche Dissociation vorausgesetzt werden kann. Im Allgemeinen aber fällt $\varkappa$ mit wachsendem ϱ. Herr Massoulier[1]) fügte zu wässerigen Kupfersulfatlösungen Glycerin hinzu, um die Zähigkeit der Lösung zu erhöhen und bestimmte innere Reibung und elektrischen Widerstand. Er fand:

Glycerinzusatz	Verdünnung 15, Temp. 15° C.		Verdünnung 40, Temp. 0° C.	
	ϱ	σ	ϱ	σ
0	100	100	100	100
$^1/_{48}$	105	104	—	—
$^1/_{24}$	114	111	—	—
$^1/_{12}$	132	126	—	—
$^1/_8$	—	—	153	140
$^1/_6$	160	161	—	—
$^1/_4$	—	—	243	205
$^1/_3$	298	289	—	—

Die Parallelität der Reihen ist unverkennbar.

Die Herren Reyher[2]) und Wagner[3]) haben für eine Anzahl verdünnter wässeriger Lösungen die Reibungscoëfficienten bei 25° C. bestimmt. Bildet man mit den von Herrn Kohlrausch und Holborn gegebenen Zahlen für die Aequivalentleitfähigkeit λ, nachdem man diese auf 25° C. umgerechnet hat, die Producte $\varrho\,\lambda$, so gelangt man für zwölf Stoffe zu folgender Zusammenstellung (alle Grössen in c, g, s gerechnet):

Elektrolyt	$LiCl$	KCl	$^1/_2\,BaCl_2$	$^1/_2\,CdCl_2$	$^1/_2\,Ca(NO_3)_2$	$^1/_2\,CaCl_2$	$^1/_2\,Cd(NO_3)_2$	$^1/_2\,CdSO_4$	$^1/_2\,MgSO_4$	$^1/_2\,H_2SO_4$	$C_2H_4O_2$	HNO_3
$10^{-3}\,\varphi$	220 $(\varrho\,\lambda)_{25^0}$											
1	163	219	178	57	142	167	144	72	90	458	3,1	699
2	170	228	185	74	152	181	156	77	94	452	4,6	720
4	175	237	196	106	177	189	168	83	103	459	6,6	743
8	186	248	207	110	179	199	183	96	104	485	9,4	767

Hiernach ist erstens die Grösse $\varrho\,\lambda$ von der Natur des Elektrolyts abhängig; sie findet sich für Salpetersäure (und auch für Salzsäure) mehr als 80- bis 200 mal so gross wie für Essigsäure. Zweitens wächst

[1]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 94 (1905). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 750 (1888). — [3]) Ibid. 5, 35 (1890).

die Grösse mit steigender Verdünnung, und zwar, weil λ rascher ansteigt als ϱ abnimmt (bei KCl nimmt übrigens ϱ zu).

Ich habe aus anderen Versuchen über Reibung[1]) und ebenfalls unter Benutzung der Kohlrausch-Holborn'schen Zahlen zum Theil auch für höhere Concentrationen von wässerigen Lösungen des ersten und des sechsten bis neunten in der obigen Zusammenstellung genannten Salzes das Product $\varrho\lambda$ (jedoch für 18° C.) gerechnet. Es fand sich, wenn P Gewichtsprocent bedeutet:

Elektrolyt							
LiCl		$\frac{1}{2}$ $CaCl_2$		$\frac{1}{2}$ $Cd(NO_3)_2$		$\frac{1}{2}$ $CdSO_4$	
P	$220(\varrho\lambda)_{18^0}$	P	$220(\varrho\lambda)_{18^0}$	P	$220(\varrho\lambda)_{18^0}$	P	$220(\varrho\lambda)_{18^0}$
26,9	88	39,75	83	22,4	60	22,0	33
13,9	83	31,6	97	15,7	62	14,7	34
7,75	86	15,2	90	7,8	69	7,1	38

Die Zahlen sind wegen der erforderlich gewesenen Umrechnungen auf gleichen Gehalt und gleiche Temperatur für Reibungscoëfficient und Leitfähigkeit mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Sie schliessen sich auch in keiner Weise den früheren an, indem sie gegen diese fast um die Hälfte zu klein sind. Sie kommen darum nur relativ in Betracht. In diesem Sinne aber bestätigen sie im Durchschnitt das frühere Ergebniss, denn auch hier nehmen die Zahlen mit wachsender Concentration der Lösung im Wesentlichen ab. Da sich dieses übrigens bei noch vielen anderen Lösungen nachweisen lässt, kann man wohl allgemein behaupten, dass ein constantes Verhältniss zwischen Leitfähigkeit und Reibung nicht besteht, sondern dass dieses Verhältniss von der Natur des Elektrolytes wie von der Concentration abhängt. Bedenkt man ferner, dass die Dissociation sowohl für sehr concentrirte als für sehr verdünnte Lösungen nur wenig noch von der Concentration abhängig sein wird, so scheint es nicht unberechtigt, anzunehmen, dass $\varrho\lambda$ mit geringer Variabilität beginnt, ein Maximum der Variabilität erreicht und mit geringer Variabilität endet. Vielleicht wird die passendste Darstellung sein

$$\varrho\lambda = A\,\frac{c+\alpha}{c+\beta}.$$

Wenn α, β Mittelwerthe zwischen den Werthen der für grösste Concentrationen und für kleinste erhaltenen Zahlen bedeuten, wird $\varrho\lambda$ für grosse c fast gleich A und für kleine c fast gleich $A\,\frac{\alpha}{\beta}$. Leider reicht das vorliegende Material nicht aus, irgend welche entscheidende Berechnung auszuführen. Doch zeigt sich bald, dass eine Gleichung

[1]) Winkelmann's Handbuch der Physik 1 (1), 589 (1891).



der angegebenen Art sich den Beobachtungen einigermaassen anpassen lässt, während eine dreigliederige quadratische Gleichung vielfach versagt. Eine andere Form wird sich später ergeben.

Parallelität herrscht auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur auf Reibung und Leitfähigkeit, wie aus folgenden Ermittelungen des Herrn Grotrian[1]) erhellt, in der $f = \frac{1}{\varrho}$ die Fluidität der Lösung bezeichnet:

Substanz	Gewichtsprocent	$\varrho \frac{d\frac{1}{\varrho}}{d\vartheta} = \frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}$	$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}$
HNO_3	6,2	227	148
	12,4	211	143
	18,6	200	138
	24,8	174	138
	31,0	184	140
	37,2	181	146
HCl	5	239	159
	10	214	157
	15	190	155
	20	185	153
KCl	10,2	219	189
	22,2	191	168

Die folgende Zusammenstellung des gleichen Forschers[2]) bezieht sich auf Lösungen von Schwefelsäure, Natronlauge und Essigsäure:

Schwefelsäure			Natronlauge			Essigsäure		
P	$\left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18}$	$\left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$	P	$\left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18}$	$\left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$	P	$\left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18}$	$\left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$
5	—	0,0121	—	—	—	2,1	0,0216	—
10	0,0249	0,0128	10	—	0,0218	5	—	0,0163
20	0,0237	0,0145	20	0,0368	0,0301	5,7	0,0272	—
30	0,0258	0,0162	30	—	0,0452	10	—	0,0199
40	0,0249	0,0178	37,7	0,0721	—	10,8	0,0291	—
50	0,0242	0,0193	40	—	0,0652	15	—	0,0174
60	0,0259	0,0213				15,3	0,0303	—
70	0,0302	0,0256				20,5	0,0310	0 0179
82	0,0423	0,0365				25	0,0315	0,0182
84,5	0,0432	0,0369				27,7	0,0316	—
87,5	0,0421	0,0344				30	—	0,0186

[1]) Pogg. Ann. 157, 248 (1876). — [2]) Wiedem. Ann. 8, 525 (1879).

bei den Herren Jones und Carroll[1]) für Lösungen von Jodiden und Nitraten in Aethylalkohol und Methylalkohol und in Gemischen dieser Alkohole mit Wasser. Sie kommen zum Ergebniss, dass die Abnahme der Leitfähigkeit von Lösungen in Gemischen von Wasser und den Alkoholen wesentlich der erhöhten Reibung zuzuschreiben ist, und dass die Leitfähigkeit als Product erscheint von Dissociation und Fluidität, was später noch näher auszuführen sein wird.

Bei der Wichtigkeit der Sache, und weil mir eine ausreichende Behandlung der beiden Erscheinungen, mit denen wir es hier zu thun haben, doch noch zu fehlen scheint, gehe ich sogleich noch weiter auf die Beziehungen zwischen Reibung und Leitfähigkeit ein.

Zuerst sei bemerkt, dass auch Lösungen vorhanden sind, bei denen die Reibung mit wachsendem Gehalt am Elektrolyt nicht zunimmt, sondern im Gegentheil abnimmt. Eine wässerige Lösung, bei der dieses unter allen Umständen stattfindet, habe ich allerdings nicht ermitteln können, vielmehr scheint mit steigender Temperatur das normale Verhältniss sich wieder herzustellen. So fällt die Reibung der wässerigen Lösungen von NH_4Cl, NH_4Br, KNO_3 mit steigender Concentration zwar bei 10° C., steigt aber bei 20° und noch höherer Temperatur. Bei diesen Lösungen und niedriger Temperatur wächst deshalb das Product $\varkappa\varrho$ mit wachsender Concentration langsamer als $\varkappa$ für sich allein, während $\lambda\varrho$ rascher fällt als λ. Nach Herrn J. Wagner[2]) findet ähnliches statt bei alkoholischen und anderen Lösungen von Nitrobenzol, Cyanbenzol, Nitromethan, Allylsenföl, o-, m- und p-Nitrotoluol. Ich führe einige von ihm mitgetheilte Zahlen des Herrn J. Mühlenbein an:

Cyanbenzol				Nitromethan		Allylsenföl		Nitrobenzol	
C_2H_5OH		C_4H_9OH		C_2H_5OH		C_2H_5OH		C_4H_9OH	
Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ
0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
1,29	0,9958	—	—	—	—	—	—	—	—
2,58	0,9883	—	—	—	—	—	—	—	—
5,15	0,9784	7,72	0,8005	6,11	0,9015	—	—	—	—
10,31	0,9539	15,44	0,6751	12,21	0,8210	10,01	0,9237	—	—
20,62	0,9210	30,89	0,5282	24,43	0,7037	20,01	0,8523	15,01	0,7591
39,84	0,8949	—	—	—	—	40,02	0,7331	30,03	0,6372
51,55	0,8785	61,78	0,3965	48,86	0,5704	61,82	0,6512	60,05	0,5277
75,96	0,9091	77,08	0,3701	71,84	0,5143	80,05	0,5995	73,71	0,5022
—	—	88,72	0,3617	92,59	0,5003	86,67	0,5879	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	96,97	0,4891
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	1,0768	100	0,3682	100	0,5385	100	0,6100	100	0,5493

[1]) American Chemical Journal 32, 860 ff. (1904). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 867 (1903).



Hier kommt die bezeichnete Erscheinung zu Tage bei Allylsenföl in C_2H_5OH. Bei allen anderen Lösungen findet die Abnahme der Reibung mit steigender Concentration nur bis zu einer bestimmten Concentration statt, von der ab die Reibung anwächst. Gleichen Gang zeigen auch die Nitrotoluole in C_2H_5OH und finden wir ebenfalls bei wässerigen Lösungen, so insbesondere von Kaliumjodid bei 10° und 30°, wofür ich als Beispiel die Zahlen nach Herrn Sprung[1]) anführe $\left(\text{in specifischen Zähigkeiten } z = \frac{100\varrho}{\varrho_{H_2O}}\right)$:

Gewichtsprocent KJ	8,42	17,02	33,03	45,98	54,0
z bei 10° C.	69,5	65,3	61,8	63,0	68,8
z bei 30° C.	44,0	42,9	42,9	45,2	48,5
z bei 50° C.	31,3	31,4	32,4	35,3	37,6

Die Zahlen für 50° sind hinzugefügt, um zu zeigen, dass bei höherer Temperatur wieder der normale Verlauf eintreten kann. Aehnlich verhält sich NH_4NO_3. Hiernach wäre es nicht zu verwundern, wenn auch der Gang von $\varkappa$ nicht immer nach einer Richtung hin geschieht. Doch sind leider die Verhältnisse zahlenmässig nicht zu verfolgen.

Von Interesse ist sodann, worauf Herr J. Wagner noch hinweist, dass für die Grösse der Reibung auch die relative Menge des Lösungsmittels entscheidend ist. Bezieht man in wässerigen Lösungen beispielsweise die Reibung auf gleiche Grammäquivalente der gelösten Substanz, so zeigt der Regel nach von zwei Lösungen diejenige die grössere Reibung, welche die grössere Menge Wasser enthält, d. h. in der die gelöste Substanz absolut den geringeren Raum einnimmt. Das ist freilich unerwartet in denjenigen Fällen, in denen die gelöste Substanz zur Vergrösserung der Reibung beiträgt. Doch lasse ich einige Angaben folgen, die sich auf Normallösungen $10^{-3}\varphi = 1$ in Wasser beziehen und wohl auf 25° C. Es bedeutet W die Masse Wasser in 100 g Lösung, ϱ die Reibung, bezogen auf die Reibung des reinen Wassers bei gleicher Temperatur als Einheit:

	W	ϱ		W	ϱ		W	ϱ
$NiSO_4$.	999,92	1,3615	$ZnSO_4$.	998,44	1,3671	$CoSO_4$.	997,47	1,3543
$NiCl_2$ . .	994,30	1,2055	$ZnCl_2$ . .	990,85	1,1890	$CoCl_2$ . .	992,15	1,2041
$Ni(NO_3)_2$	984,11	1,1800	$Zn(NO_3)_2$	981,06	1,1642	$Co(NO_3)_2$	981,36	1,1657
$CuSO_4$.	999,17	1,3580	$MgSO_4$.	998,19	1,3673	$MnSO_4$.	997,27	1,3640
$CuCl_2$ . .	985,15	1,2050	$MgCl_2$.	987,87	1,2015	$MnCl_2$.	988,35	1,2089
$Cu(NO_3)_2$	981,66	1,1792	$Mg(NO_3)_2$	976,98	1,1706	$Mn(NO_3)_2$	979,46	1,1831

[1]) Winkelmann's Handbuch der Physik, l. c.

	W	ϱ		W	ϱ		W	ϱ
$CdSO_4$.	993,27	1,3476	—	—	—	Li_2SO_4 .	989,24	1,2905
$CdCl_2$ . .	986,45	1,1342	$BaCl_2$ . .	984,25	1,1228	LiCl . .	981,82	1,1423
$Cd(NO_3)_2$	977,36	1,1648	$Ba(NO_3)_2$	972,86	1,0893	—	—	—
—	—	—	Na_2SO_4 .	989,54	1,2291	K_2SO_4 .	979,27	1,1051
$CaCl_2$ . .	989,15	1,1563	NaCl . .	982,40	1,0973	KCl . .	972,05	0,9872
$Ca(NO_3)_2$	977,56	1,1172	$NaNO_3$.	970,32	1,0655	KNO_3 .	959,36	0,9753
—	—	—						
$SrCl_2$ . .	988,35	1,1411						
$Sr(NO_3)_2$	976,36	1,1150						

In verticaler Richtung stimmt die Regel durchaus, immer findet sich vom Sulfat, Chlorid zum Nitrat ein Abfall der Reibung. Die einzige Ausnahme bilden die Cadmiumsalze, in denen das Nitrat dem Chlorid voraufgeht. Horizontal sind die Zahlen nach der Grösse der Wasserwerthe geordnet. Hier aber gilt die Regel nur in grossen Zügen, es finden sich auch mannigfache Abweichungen, wie ein Blick auf die Zusammenstellung schon lehrt. Noch erheblichere Abweichungen von der Regel lehrt die folgende Zusammenstellung, wie sie in gleicher Form auch von Herrn J. Wagner gegeben ist:

	W	ϱ		W	ϱ		W	ϱ
NaCl . .	982,40	1,0973	$BeSO_4$.	992,52	1,3600	$Al_2(SO_4)_3$	940,87	1,4064
LiCl . .	981,82	1,1423	$CoCl_2$ . .	992,15	1,2041	RbCl . .	940,15	0,9846
HCl . .	981,28	1,0671				CsCl . .	939,05	0,9775
H_2SO_4 .	981,26	1,0898						
$Zn(NO_3)_2$	981,06	1,1642						

Ueberhaupt beachte man, dass dem Aluminiumsulfat ganz im Gegensatz zu der Regel bei kleinster Wassermenge die grösste Reibung zugehört. Auch Cäsiumchlorid und Rubidiumchlorid zeigen im Verhältniss zur Wassermenge der Lösung eine viel zu grosse Reibung. Hiernach können wir sagen, dass bei den genannten Salzen (Sulfaten, Chloriden, Nitraten) bei gleichem Metall und gleicher Molekelnzahl allerdings die Reibung mit fallender Wassermenge der Lösung abnimmt. Da die Moleculargewichte der Anionen der drei Salze jedes Metalles in der Reihe Sulfat, Chlorid, Nitrat für eine Elektrovalenz betragen 48, 35,5, 62, ist eine Beziehung zum Moleculargewicht nicht festzustellen. Ich ordne die Kationen in der Folge der Grösse von ϱ je nach den Anionen und füge die Moleculargewichte der Kationen hinzu:

Sulfate	$^2/_3$Al	Mg	Zn	Mn	Ni	Be	Cu	Co	Cd	Li_2	Na_2	K_2	H_2	Cs_2
	18,1	24,4	65,4	55	58,7	9,1	63,6	59	112	14,06	46,1	78,30	2	266

Chloride	Mg	Ni	Cu	Co	Mn	Zn	Ca	Li_2	Sr	Cd	Ba	Na_2	K_2	Rb_2
	24,4	58,7	63,6	59	55	65,4	40	14,06	87,6	112	137,4	46,1	78,3	170,8

Nitrate	Mg	Ni	Cu	Mn	Co	Cd	Zn	Ca	Pb	Sr	Ba	Na_2	H_2	K_2	Tl_2
	24,4	58,7	63,6	55	59	112	65,4	40	206,9	87,6	137,4	46,1	2	78,3	408,2

Alle drei Reihen mit einander stimmen nur höchstens im Gliede Mg, Na, K überein. Zwischen der zweiten und dritten Reihe für sich ist die Uebereinstimmung eine grössere, sie erstreckt sich mindestens auf sechs Glieder, und bei anderen Gliedern handelt es sich zweimal nur um einen Wechsel um eine Stelle. Auch ist, wenn von den Verbindungen mit H abgesehen wird, ein gewisser Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente nicht zu verkennen; ich weise auf die Folge Li, Na, K in allen Reihen, auf die Ca, Sr, Ba in der zweiten und dritten Reihe hin. Aber mehr als dieses lässt sich nicht entnehmen. In Bezug auf das Anion haben wir also ebenso wenig eine einfache und zutreffende Regel wie hinsichtlich des Kations; für Gruppen von Salzen mit gleichem Anion fällt die Reibung mit steigendem Moleculargewicht des Kations.

Herrn J. Wagner's [1]) frühere Versuche zeigen, dass die in Frage stehende Regel gleicher Weise auch für höhere Verdünnungen gilt; sie findet sich bis zur höchsten angewendeten Verdünnung von $10^{-3}\,\varphi = 8$ bestätigt. Umgekehrt bei höheren Concentrationen trifft sie gleichfalls zu, wie eine Vergleichung der in Winkelmann's Handb. der Physik [2]) enthaltenen Zahlen lehrt. Doch sind hier die Ausnahmen (ob wirkliche oder scheinbare, vermag ich bei der Ungleichmässigkeit des Materials nicht zu entscheiden) viel häufiger als in niedrigen Concentrationen. Die Temperatur scheint für die Gültigkeit der Regel nicht von Bedeutung zu sein.

Wir haben nur Sulfate, Chloride und Nitrate berücksichtigt. Für Salze mit anderen Anionen liegen zu wenig Angaben vor, als dass sich etwas Bestimmtes aussagen liesse. Doch scheinen die Chromate ihre Stelle zwischen den Sulfaten und den Chloriden zu haben, die Bromide auf die Nitrate, die Jodide auf die Bromide zu folgen.

Eine ausgedehnte Reihe von Angaben bieten die schon benutzten Bestimmungen des Herrn Reyher für Natriumsalze [3]). Bei $10^{-3}\,\varphi = 1$ bis 8 und $\tau = 25^0$ C. ist:

	Formel	$NaCHO_2$		$NaC_2H_3O_2$		$NaC_3H_5O_2$	
ϱ	$10^{-3}\,\varphi = 1$	1,2069	0,1846	1,3915	0,1465	1,5380	0,1387
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	1,0947	0,0859	1,1806	0,0546	1,2352	0,0581
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	1,0447	0,0442	1,0889	0,0233	1,1122	0,0241
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	1,0231	0,0208	1,0439	0,0109	1,0548	0,0111

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 31 (1890). — [2]) 1 (1), 589 (1891). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 749 (1888).

	Formel	$NaC_4H_7O_2$	$NaC_5H_9O_2$	$NaC_6H_{11}O_2$
ϱ	$10^{-3}\,\varphi = 1$	1,6773 0,0997	1,7770 0,1191	1,8961
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	1,2933 0,0398	1,3331 0,0439	1,3770
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	1,1363 0,0209	1,1572 0,0141	1,1713
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	1,0659 0,0114	1,0773 0,0046	1,0819

Die kleineren Zahlen geben die Differenzen der ϱ benachbarter, sich um 1 CH_2 unterscheidender Verbindungen und man sieht, dass bei diesen fettsauren Natriumsalzen die Reibung mit Zunahme der Molekeln an CH_2 stetig ansteigt, jedoch um so weniger, je reicher an CH_2 die Verbindung schon ist.

Das Gleiche gilt für die fetten Säuren:

	Formel	$HCHO_2$	$HC_2H_3O_2$	$HC_3H_5O_2$	$HC_4H_7O_2$	$HC_5H_9O_2$
ϱ	$10^{-3}\,\varphi = 1$	1,0312 0,0819	1,1131 0,0837	1,1968 0,0835	1,2803	—
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	1,0169 0,0427	1,0596 0,0395	1,0991 0,0326	1,1317	—
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	1,0092 0,0212	1,0304 0,0167	1,0471 0,0166	1,0637 0,0113	1,0750
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	1,0049 0,0122	1,0171 0,0093	1,0264 0,0044	1,0308 0,0067	1,0375

Doch ist hier der Anstieg bei gleicher Concentration anscheinend stets der gleiche. Ferner sind hier die Differenzen wesentlich kleiner als bei den Salzen, woraus folgen würde, dass der Eintritt einer Natriummolekel an Stelle der Wasserstoffmolekel den Einfluss der Molekel CH_2 erheblich verstärkt, jedoch um so weniger verstärkt, je mehr CH_2-Molekeln in der Verbindung schon enthalten sind [1]).

Die Untersuchungen des Herrn Gartenmeister [2]) bestätigen diese besonderen Ergebnisse nur zum Theil. Sie sind aber nicht an Lösungen ausgeführt, sondern an den reinen Stoffen, für welche selbstverständlich, da es sich wesentlich um eigene innere Reibung, nicht um Reibung gegen das Lösungsmittel handelt, andere Gesetze gelten können. Doch lässt sich aus ihnen entnehmen, dass im Allgemeinen auch bei reinen organischen stickstofffreien Verbindungen — Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren, Aethern, Ketonen und Estern — die Reibung mit wachsendem CH_2-Gehalt der Molekeln zunimmt, unter Umständen auch mit wachsendem Cl- oder J-Gehalt oder O-Gehalt.

Bei anderen Säuren giebt umgekehrt die Zunahme der Verbindung um ein CH_2 eine Verringerung der Reibung. Dieses Verhältniss findet statt zwischen benzoësaurem Natrium und salicylsaurem. Wir haben

[1]) Vergl. die entsprechenden Ergebnisse des Herrn P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 234 (1906). — [2]) Ibid. 6, 524 (1890).

Formel		$NaC_7H_5O_2$		$NaC_8H_7O_2$
ϱ	$10^{-3}\,\varphi = 1$	1,6498	−0,1196	1,5302
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	1,2788	−0,0557	1,2231
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	1,1303	−0,0253	1,1050
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	1,0633	−0,0089	1,0544

Von Interesse ist noch die Betrachtung der unorganischen Säuren im Verhältniss zu ihren Salzen. Es ist, wobei *m'* das Moleculargewicht des Anion bedeutet:

Formel		HCl	HBr	$HClO_3$	$HClO_4$	HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	H_2SO_4
ϱ	$10^{-3}\,\varphi = 1$	1,0671	1,0320	1.0520	1,0118	1,0266	1,2871	1,2707	1,0898
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	1,0338	1,0164	1,0255	1,0032	1,0115	1,1331	1,1291	—
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	1,0161	1,0095	1,0145	0,9998	1,0052	1,0656	1,0595	—
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	1,0095	1,0068	1,0059	0,9992	1,0027	1,0312	1,0309	—
m'	. . . . .	35,5	80	83,5	99,5	62	3 × 31,7	3 × 46,3	2 × 32

Eine Beziehung zu den Moleculargewichten ist nicht vorhanden. Bildet man jedoch für die ersten fünf Säuren ihre Differenzen gegen die entsprechenden Natriumsalze, so ergiebt sich:

Formeldifferenz		(Na-H)Cl		(Na-H)Br		(Na-H)ClO_3		(Na-H)ClO_4		(Na-H)NH_3		Mittel
Reibungs-differenz	$10^{-3}\,\varphi = 1$	0,0302	−45	0,0319	−28	0,0381	+34	0,0344	− 3	0,0389	+42	0,0347
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	0,0133	−13	0,0135	−11	0,0166	+20	0,0151	+ 5	0,0144	− 2	0,0146
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	0,0078	+ 3	0,0053	−22	0,0074	− 1	0,0098	+23	0,0070	− 5	0,0075
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	0,0031	− 5	0,0010	−26	0,0058	+22	0,0036	− 0	0,0042	+ 6	0,0036

Hiernach hat die Natriumsalzbildung auf die Reibung all dieser fünf Säuren fast den gleichen Einfluss, denn die beigeschriebenen Unterschiede gegen die Mitteldifferenzen sind relativ nicht erheblich. Bei den Natriumsalzen der anderen Säuren sind die Differenzen ganz andere. Sie betragen:

Formeldifferenz		$(Na_2\text{-}H_2)SO_4$	(Na-H)H_2PO_4	(Na-H)H_2AsO_4
Reibungs-differenz	$10^{-3}\,\varphi = 1$	0,1393	0,2006	0,2401
	$10^{-3}\,\varphi = 2$	—	0,0781	0,0934
	$10^{-3}\,\varphi = 4$	—	0,0381	0,0466
	$10^{-3}\,\varphi = 8$	—	0,0196	0,0200

Untersuchen wir noch die gleichen Verhältnisse bei den Salzen der anderen in der Zusammenstellung auf S. 593 ff. berücksichtigten Metalle, so ergiebt sich für $10^{-3}\,\varphi = 1$:

Formel	Reibungsdifferenz gegen H_2SO_4	Reibungsdifferenz gegen HCl	Reibungsdifferenz gegen HNO_3	Formel	Reibungsdifferenz gegen H_2SO_4	Reibungsdifferenz gegen HCl	Reibungsdifferenz gegen HNO_3
$Al_2(SO_4)_3$.	0,3166	—	—	$CdSO_4$ . . .	0,2578	0,0671	0,1382
$NiSO_4$ . . .	0,2717	0,1384	0,1534	$CaCl_2$ . . .	—	0,0892	0,0906
$CuSO_4$ . . .	0,2682	0,1389	0,1526	$SrCl_2$ . . .	—	0,0840	0,0884
$ZnSO_4$ . . .	0,2773	0,1219	0,1376	$BaCl_2$ . . .	—	0,0557	0,0627
$MgSO_4$ . .	0,2775	0,1344	0,1440	Na_2SO_4 . .	0,1393	0,0302	0,0389
$CoSO_4$ . . .	0,2645	0,1370	0,1391	Li_2SO_4 . .	0,2007	0,0752	—
$MnSO_4$ . .	0,2742	0,1418	0,1565	K_2SO_4 . . .	0,0153	-0,0799	-0,0613

Hier kommt selbst für die Anionen Cl und NO_3 bei demselben Metall Uebereinstimmung der Differenzen nur in wenigen Fällen vor, wie bei Co und bei Ca. Von Metall zu Metall bei gleichem Anion herrscht bessere Uebereinstimmung, so gegen Schwefelsäure bei Ni, Zn, Mg, Mn, gegen Salzsäure bei Ni, Cu, Co, Mn, und bei Cu und Sr, gegen Salpetersäure bei Ni, Cu, Mn, ferner bei Zn, Co, Cd und bei Ca und Sr. Nickel und Mangan sind in allen drei Reihen vertreten, verhalten sich gleich gegen alle drei Säuren, nicht viel von ihnen entfernt steht Kupfer [1]).

Fassen wir alle Ergebnisse zusammen, so gelangen wir zu folgenden Regelmässigkeiten für die Reibung in Lösungen:

1. Bei den Fettsäuren steigt die Reibung proportional der Zunahme um ein CH_2. Bei anderen Säuren scheint eine entsprechende Abnahme der Reibung mit wachsendem CH_2-Gehalt stattzufinden.

2. Bei den fettsauren Salzen tritt gleichfalls Zunahme der Reibung mit Zunahme an CH_2 ein, jedoch langsamer als letztere Zunahme erfolgt.

3. Zwischen der Reibung der Natriumsalze von Cl, ClO_3, ClO_4, Br, NO_3 und der Reibung der entsprechenden Säuren findet eine constante Differenz statt. Das Gleiche findet sich bei Salzen von Cl und NO_3 einiger anderer Metalle, wie Co, Ca, Sr und Ba.

4. Für eine Reihe von Salzen (von Ni, Cu, Zn, Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba, Na, Li, K) findet eine stete Abnahme der Reibung statt in der Folge Sulfate, (Chromate), Chloride, Nitrate, (Bromide), (Jodide).

5. Die Salze von Ni, Mn und Cu zeigen fast gleiche Reibungsunterschiede je gegen die Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3.

6. Zwischen der Reibung und dem periodischen System der Elemente scheint eine gewisse Beziehung vorhanden zu sein.

Mehr ist mir nicht möglich gewesen, aus dem so spärlichen und lückenhaften Material an Regelmässigkeiten zu entnehmen. Und selbst die angeführten sind nicht so gesichert, als man wünschen möchte.

Wir haben nun die Leitfähigkeiten auf entsprechende Regelmässigkeiten zu untersuchen, wobei nicht zu vergessen ist, dass wir hier auf reciproke Verhältnisse achten müssen.

[1]) Ueber Reibung bei Schmelztemperaturen von Elektrolyten ist auch zu vergleichen Beck, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 641 (1904).

Es ist schon lange bekannt, dass bei den Fettsäuren und ihren Natriumsalzen mit wachsendem Gehalt an CH_2 die Leitfähigkeit stetig abnimmt. Ich führe für die gleichen Säuren und Salze, die vorstehend bei der Reibung in Frage kamen, die Zahlen der Aequivalentleitfähigkeit an nach den Bestimmungen des Herrn Ostwald[1]), unten für die Säuren, oben für ihre Natriumsalze:

Elektrolyt	Verdünnung 10^{-3} φ: 32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
Ameisensäure	93,6	96,7	98,7	100,6	102,6	104,6
	14,0	14,2	13,6	13,5	13,5	13,5
Essigsäure	79,6	82,5	85,1	87,1	89,1	91,1
	4,1	4,5	4,2	4,4	4,2	4,8
Propionsäure	75,5	78,0	80,9	82,7	84,9	86,3
	3,7	3,6	3,9	3,8	4,2	3,8
Buttersäure	71,8	74,4	77,0	78,9	80,7	82,5
Isobuttersäure	71,6	74,6	77,3	79,4	81,2	82,8
	1,7	2,6	3,1	3,5	3,6	3,5
Valeriansäure	69,9	72,0	74,2	75,9	77,6	79,3
	1,5	1,0	1,0	1,1	0,6	0,6
Capronsäure	68,4	71,0	73,2	74,8	77,0	78,7
Benzoësäure	72,3	74,7	77,0	79,1	80,8	82,8
	—0,8	—1,7	—1,8	—1,7	—1,9	—2,5
Salicylsäure	73,1	76,4	78,8	80,8	82,7	85,3

Natriumsalze

Elektrolyt	Verdünnung 10^{-3} φ: 32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
Ameisensäure	31,2	43,2	59,2	80,6	108,8	143,6
	22,0	30,3	41,1	55,2	74,5	94,6
Essigsäure	9,2	12,9	18,1	25,4	34,3	49,0
	1,4	1,8	2,6	3,7	4,2	7,7
Propionsäure	7,8	11,1	15,5	21,7	30,1	41,3
	—0,4	— 0,5	— 0,8	— 1,0	— 1,4	— 2,0
Buttersäure	8,2	11,6	16,3	22,7	31,5	43,3
Isobuttersäure	8,0	11,4	15,9	22,2	30,8	42,6
	—0,5	— 0,5	— 0,8	— 1,1	— 1,6	— 2,1
Valeriansäure	8,5	11,9	16,7	23,3	32,4	44,7
	0,6	0,6	0,8	1,0	1,5	1,7
Capronsäure	7,9	11,3	15,9	22,3	30,9	43,0
Benzoësäure	—	22,8	31,7	45,0	61,4	84,2
		—62,6	—83,3	—106,3	—132,3	—154,7
Salicylsäure	—	85,4	115,0	151,3	193,7	238,9

Säuren

[1]) Allgemeine Chemie 1893 und in den ersten Bänden der Zeitschr. f. physik. Chem. Die umgerechneten Zahlen sind hier und im Folgenden aus dem Werke von Kohlrausch und Holborn entnommen.

Man sieht, das Verhalten der Salze in Bezug auf die Leitfähigkeit, reciprok genommen, entspricht ganz, das der Säuren wenigstens grösstentheils dem dieser Stoffe mit Bezug auf die Reibung. Noch mache ich darauf aufmerksam, dass, während bei den Salzen der Einfluss eines zugefügten CH_2 auf die Leitfähigkeit von der Verdünnung sich fast unabhängig erweist, er bei den Säuren sehr erheblich mit steigender Verdünnung anwächst.

Sodann haben wir, grösstentheils nach Versuchen von Herrn Ostwald, zum Theil auch von Herrn Walden:

Elektrolyt	Verdünnung $10^{-3}\varphi$ 32	64	128	256	512	1024	
	λ bei 25° C.						
HCl	393	399	401	403	—	—	
	279	281	281	281			
NaCl	114	117	120	122	125	126	
$HClO_3$ . . .	387	391	399	402	402	402	
	286	286	292	293	290	290	
$NaClO_3$	101	105	107	109	112	112	
$HClO_4$	399	404	406	407	407	407	
	287	288	288	286	284	283	
$NaClO_4$	112	116	118	121	123	124	
HBr	398	402	405	405	406	405	
	283	284	284	281	280	277	
NaBr	115	118	121	124	126	128	
HNO_3	361	365	369	371	374	375	bei 18° C.
	268	270	272	272	273	273	
$NaNO_3$	93	95	97	99	101	102	

Auch dieses entspricht der bei der Reibung gefundenen Regelmässigkeit und auch dem Sinne nach, da hier den Säuren die grössere Leitfähigkeit zukommt, wie dort die geringere Reibung. Die mittlere Abweichung zwischen den Säuren und Salzen beträgt hier für die genannten Verdünnungen:

280 281 283 283 282 281.

Ein Gang mit der Verdünnung ist nicht festzustellen. Das Gesammtmittel giebt 281. Zum Vergleich nehmen wir auch hier noch die drei anderen genannten Säuren und ihre entsprechenden Natriumsalze (siehe Tabelle, S. 603):

Hier verhalten sich die Salze der verschiedenen Säuren sehr abweichend von einander. Charakteristisch ist, dass die Schwefelsäure und ihr Natriumsalz sich den früheren Säuren und Natriumsalzen anschliesst, bei der Reibung war das nicht der Fall. Da übrigens bei den beiden anderen Säuren und Salzen die Differenzen sehr rasch mit wachsender Verdünnung ansteigen, mag es sein, dass auch diese sich

Elektrolyt	Verdünnungszahl $10^{-3}\varphi$						
	32	64	128	256	512	1024	
	λ						
H_2SO_4	361	365	368	371	374	375	bei 18° C.
	273	273	271	270	269	268	
Na_2SO_4	88	92	97	101	105	107	
H_3PO_4	156	195	240	279	317	341	
	81	117	160	197	233	255	
NaH_2PO_4 . . .	75	78	80	82	84	86	
H_3AsO_4	126	161	201	244	283	310	
	54	85	123	163	200	226	
NaH_2AsO_4 . .	72	76	78	81	83	84	

zuletzt den früheren Säuren und Salzen anschliessen. Ich füge deshalb noch einige Zahlen für andere Säuren und ihre Natriumsalze hinzu:

Elektrolyt	Verdünnung $10^{-3}\varphi$					
	32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
HJ	397	402	405	406	406	404
	284	286	285	283	280	277
NaJ	113	116	120	123	126	127
HJO_3	327	349	364	371	376	377
	248	267	279	284	287	287
$NaJO_3$	79	82	85	87	89	90
HF	60	79	105	138	177	224
	−33	−17	+6	+37	+74	+120
NaF	93	96	99	101	103	104
$\frac{1}{2}H_2SO_3$ . . .	189	229	265	297	323	346
	94	128	158	186	210	231
$\frac{1}{2}Na_2SO_3$ . . .	95	101	107	111	113	115
$\frac{1}{2}H_2SeO_4$ . .	575	626	674	720	744	769
	475	520	563	605	627	649
$\frac{1}{2}Na_2SeO_4$ . .	100	106	111	115	117	120

Selensäure und das Natriumselenat fallen sicher heraus, Jodwasserstoff und Jodsäure mit ihren Natriumsalzen schliessen sich genau an die anderen Halogensäuren und Salze an. Im Uebrigen scheint auch hier bei den anderen Säuren und Salzen mit wachsender Verdünnung ein Streben nach den gleichen Verhältnissen stattzufinden. Also können wir wohl sagen, zwischen der Aequivalentleitfähigkeit der Säuren HCl, $HClO_3$, $HClO_4$, HBr, HJ, HJO_3, HNO_3, H_2SO_4 — ich nenne nur diejenigen, für welche Zahlenbelege gegeben werden können, aber zweifellos wird man noch solche wie $HBrO_3$, $HBrO_4$, HJO_4 hinzufügen dürfen — und ihrer Natriumsalze besteht schon in Verdünnungen wie $10^{-3}\varphi = 32$ und wohl noch früher, eine constante Differenz von etwa 281, bei anderen Säuren und den zugehörigen Natriumsalzen scheint diese Diffe-

renz mit wachsender Verdünnung sich dem gleichen Betrage anzuschliessen. Bei der Reibung konnten diese Verhältnisse so weitgehend nicht verfolgt werden.

Es ist nicht nöthig, diese Regel für Salze anderer Metalle zu verfolgen, denn wir werden bald ein Gesetz kennen lernen, das F. Kohlrausch'sche Gesetz von der Unabhängigkeit der Wanderung der Ionen, wonach eine Regel wie die obige, wenn sie für die Salze eines Metalles gilt, auch für die aller anderen Metalle bestehen muss, welche jenem Gesetze folgen, nur dass die constante Differenz andere Werthe haben wird. So beträgt sie für Kaliumsalze etwa 260, für Silbersalze etwa 271, für Ammoniumsalze gegen 280, ebenso viel für Magnesiumsalze, für Lithiumsalze gegen 291 u. s. f.

Nach der vierten bei der Reibung festgestellten Regelmässigkeit müsste die Aequivalentleitfähigkeit der Salze in der Reihenfolge Sulfate, Chloride, Nitrate zunehmen. Dieses ist schwer festzustellen, da die Leitfähigkeit der verschiedenen Salze nicht in gleicher Weise mit der Concentration sich ändert. Es kann ein Salz eines bestimmten Metalles bei gewisser Concentration eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als ein anderes Salz des gleichen Metalls, und bei anderer Concentration eine geringere, weil hier eben noch die Dissociation mitentscheidend ist, die bei der Reibung fast gar nicht in Betracht kommt. Nimmt man die Verhältnisse bei der höchsten in der Regel für die Reibung berücksichtigten Verdünnung, $10^{-3}\varphi = 8$, so findet sich für die Aequivalentleitfähigkeit bei den Sulfaten immer das zu Erwartende, indem die Leitfähigkeit für sie stets am kleinsten ausfällt, die Chloride und Nitrate aber wechseln meist die Plätze. Ich führe beispielsweise einige Zahlen an für $10^{-3}\varphi = 10$ und $\tau = 18^0$ C.:

$^1/_2 Na_2SO_4$	78,4	$^1/_2 BaSO_4$	—	$^1/_2 SrSO_4$	—
$NaCl$	92,5	$^1/_2 BaCl_2$	92	$^1/_2 SrCl_2$	88
$Na(NO_3)$	87,4	$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	81	$^1/_2 Sr(NO_3)_2$	80
$^1/_2 K_2SO_4$	96	$^1/_2 MgSO_4$	50	$^1/_2 ZnSO_4$	46
KCl	112	$^1/_2 MgCl_2$	85	$^1/_2 ZnCl_2$	82
$K(NO_3)$	104	$^1/_2 Mg(NO_3)_2$	83	$^1/_2 Zn(NO_3)_2$	—
$^1/_2 Li_2SO_4$	68	$^1/_2 CaSO_4$	< 60	$^1/_2 CdSO_4$	42
$LiCl$	83	$^1/_2 CaCl_2$	88	$^1/_2 CdCl_2$	50
$Li(NO_3)$	—	$^1/_2 Ca(NO_3)_2$	82	$^1/_2 Cd(NO_3)_2$	81

Die Regelmässigkeit ist also wenigstens zum grossen Theil festgestellt.

Die fünfte Regelmässigkeit lässt sich nur für die Sulfate prüfen, und da findet sie sich in der Weise bestätigt, dass die Salze von Ni, Mn, Cu bei $10^{-3}\varphi = 1$ fast die gleiche Leitfähigkeit besitzen, nämlich 25,4, 25,25.

Auf die letzte Regelmässigkeit kommen wir später zu sprechen, sie wird sich ebenfalls zum Theil bestätigt finden.

Zum Schluss aber theile ich eine Tabelle mit, die Herr P. Walden[1]) aus sehr eingehenden eigenen Untersuchungen abgeleitet hat. Diese Untersuchungen erstreckten sich auf Leitfähigkeit und innere Reibung eines Elektrolyts, $N(C_2H_5)_4J$, welches die Ionen $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$ und J' ergiebt, in 31 Lösungsmitteln. Es fand sich, dass die innere Reibung bei hinreichender Verdünnung nicht durch das Elektrolyt beeinflusst wird, also der des Lösungsmittels gleichgesetzt werden darf. Die Zahlen für die innere Reibung sind in absoluten Einheiten gegeben, die für die Aequivalentleitfähigkeit in den fast ausschliesslich gebrauchten F. Kohlrausch'schen. Ausserdem enthält die Tabelle die Temperaturcoëfficienten ϱ', λ' zwischen 0° und 25° C. für innere Reibung und Leitfähigkeit, indem gesetzt ist

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + \varrho'\tau}, \quad \lambda = \lambda_0 (1 + \lambda'\tau).$$

Die Werthe für ϱ und λ gelten für 25° C., λ bezieht sich ausserdem auf unendliche Verdünnung, ist also λ_∞:

Ionisirungsmittel	$10^4\varrho$	λ_∞	$\varrho\lambda_\infty$	$10^4\lambda'$	$10^4\varrho'$	$10^4(\varrho'-\lambda')$
Aceton	31,6	225	0,711	102	102	0
Acetonitril	34,6	200	0,692	103	112	+ 9
Acetylchlorid	38,7	177	0,666	88	104	+ 16
Propionitril	41,3	165	0,682	112	123	+ 11
Salpetersäureäthylester	49,7	138	0,686	120	128	+ 8
Methylalkohol	58,0	124	0,719	159	183	+ 24
Nitromethan	61,9	120	0,743	137	135	— 2
Aethylsenföl	61,8	109	0,653	127	147	+ 20
Methylrhodanid	71,9	96	0,690	149	162	+ 13
Aethylrhodanid	77,5	84,5	0,655	144	166	+ 22
Acetylaceton	78,0	82	0,640	175	192	+ 17
Essigsäureanhydrid	86,0	76	0,654	179	202	+ 23
Epichlorhydrin	103	66,8	0,688	209	204	— 5
Aethylalkohol	108	60	0,648	238	262	+ 24
Benzonitril	125	56,5	0,706	237	224	— 13
Benzaldehyd	140	42,5?	(0,595)	224	257	+ 33
Furfurol	149	50	0,745	267	262	— 5
Schwefelsäurediäthylester	160	43	0,688	261	259	— 2
Schwefelsäuredimethylester	176	43	0,757	214	212	— 2
Nitrobenzol	182	40	0,728	240	272	+ 32
Benzylcyanid	193	36	0,695	308	299	— 9
Milchsäurenitril	215	(40)	(0,860)	328	374	+ 46
Asym. Schwefligsäureäthyl	238	26,4	0,628	333	339	+ 6

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 246 (1906). Ich bin noch eben in der Lage, diese schöne Arbeit zu berücksichtigen.

Ionisirungsmittel	$10^4 \varrho$	λ_∞	$\varrho \lambda_\infty$	$10^4 \lambda'$	$10^4 \varrho'$	$10^4 (\varrho' - \lambda')$
Cyanessigsäureäthylester . .	250	28,2	0,705	410	410	0
Salicylaldehyd	281	25	0,703	470	448	— 22
Formamid	321	25	0,802	440	456	+ 16
Citraconsäureanhydrid . . .	338	ca. 22,5	0,760	460	476	+ 16
Anisaldehyd	422	16,5	0,696	720	917	+ 197
Benzoylessigsäureäthylester .	805	ca. 8	0,644	900	918	+ 18
Glycol	1679	ca. 8	1,32	960	957	— 3
Wasser	89,1	112,5	1,00	352	398	+ 46

Der Parallelismus zwischen Fluidität und Leitfähigkeit darf wohl für diesen Fall als vollkommen bezeichnet werden, und er erstreckt sich auf diese Grössen selbst und auf ihre Veränderung mit der Temperatur. Nur die Lösungen in Glycol und Wasser fallen quantitativ aus den Reihen heraus. Dass für die Vergleichung λ_∞ gewählt ist, hat seinen Grund darin, dass bei unendlicher Verdünnung die Dissociation in allen Lösungsmitteln als beendet angesehen wird, der Einfluss der Reibung also rein zur Darstellung kommen soll.

Im Mittel ergiebt sich für das genannte Elektrolyt bei 25° C.

$$\lambda \varrho = 0{,}700,$$

die Zahlen in Wasser und Glycol ausgeschlossen. Herr Walden weist nach, dass der gleiche Mittelwerth auch für 0° C. aus seinen Ermittelungen von λ und ϱ bei 0° C. sich findet. Danach wäre für unendliche Verdünnung $\lambda \varrho$ von der Temperatur unabhängig. Und in der That setzt Herr Walden nach den gegebenen Werthen für ϱ' und λ

$$\varrho' = \lambda'.$$

Er spricht den allgemeinen Satz aus:

„Bei Anwendung ein und desselben Elektrolyten ist für nichtwässerige (organische) Solvenzien das Product aus der inneren Reibung und dem Grenzwerth der Leitfähigkeit von der Natur des Solvens und von der Temperatur unabhängig."

Indessen darf nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass nach der letzten Zahlenreihe der Tabelle doch weit überwiegend

$$\varrho' > \lambda'$$

ist. Im Mittel findet sich

$$10^4 (\varrho' - \lambda') = + 17,$$

und das ist im Verhältniss zu den Zahlen für $10^4 \varrho'$ und $10^4 \lambda'$ nicht unbedeutend. Gänzliche Unabhängigkeit des Products $\varrho \lambda_\infty$ von der Temperatur scheint also nicht vorhanden zu sein.

Jedenfalls aber dürfen wir nunmehr wohl sagen, dass zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung der Lösungen zweifellos eine Beziehung besteht, indem diese beiden Grössen sich reciprok zu einander



verhalten, während freilich jede von ihnen noch durch besondere Umstände bestimmt wird.

Man hat die Leitfähigkeit in Beziehung auch zu anderen Erscheinungen gesetzt. So sollen nach Herrn Long [1]) Elektrolyte mit gleichem Anion in der Leitfähigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit folgen. Man hat, wenn letztere mit δ bezeichnet wird bei etwa $10^{-3}\varphi = 1$ bis 3:

Elektrolyt	δ	λ	Elektrolyt	δ	λ	Elektrolyt	δ	λ
KCl	803	97	KBr	811	104	KJ	823	103
NH_4Cl . . .	689	95	NH_4Br . . .	629	103	NaJ	672	44
$NaCl$ . . .	600	81	$NaBr$ . . .	509	81			
$LiCl$	541	70						

Elektrolyt	δ	λ	2× Elektrolyt	δ	λ	2× Elektrolyt	δ	λ
NH_4NO_3 . .	680	93	$BaCl_2$ . . .	450	79	$(NH_4)_2SO_4$.	724	76
KNO_3 . . .	607	72	$SrCl_2$ . . .	432	77	Na_2SO_4 . .	678	63
$NaNO_3$ . .	524	76	$CaCl_2$ . . .	429	75	$MgSO_4$ . .	348	37
$LiNO_3$ . . .	512	—	$MgCl_2$ . . .	392	72	$ZnSO_4$ . .	382	34
$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	656	69!				$CuSO_4$ . . .	316	33

Der Zusammenhang ist zweifellos vorhanden. Er wird noch durch den von Herrn Long [2]) geführten Nachweis verstärkt, dass alles, was die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzt, auch die Leitfähigkeit vermindert, wie der Zusatz von Alkohol zu wässerigen Lösungen, was die folgende Zusammenstellung zeigt:

Hinzugefügte Vol.-Proc. Alkohol	$\frac{1}{2}KJ$ δ	$\frac{1}{2}KJ$ λ	$\frac{1}{4}KJ$ δ	$\frac{1}{4}KJ$ λ	$\frac{1}{8}KJ$ δ	$\frac{1}{8}KJ$ λ	$\frac{1}{16}KJ$ δ	$\frac{1}{16}KJ$ λ
0	100	100	51	52	27	27	13	14
28	50	50	25	25	—	—	—	—
51	38	35	19	18	11	9	—	—
75	29	26	15	13	8	8	—	—

Indessen wird man wohl nicht fehl gehen, wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit ihrerseits als durch die Reibung bestimmt ansieht, worüber auf Bd. 1, S. 343 u. 344 sowie Bd. 2, S. 133 verwiesen sei [3]).

[1]) Wiedem. Ann. 9, 632 (1880). — [2]) Beibl. 7, 403 (1883). — [3]) Zu vergleichen auch Herrn Nernst's Theorie der Diffusion, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 613 (1888), ferner eine Arbeit von Herrn Öholm in der gleichen Zeitschr. 50, 309 (1905), sowie die Arbeiten des so früh verstorbenen Wiedeburg, ebenfalls in dieser Zeitschr. 9, 143 (1892); 10, 509 (1892); 30, 586 (1899).



Und so sprechen auch diese Ergebnisse für den innigen Zusammenhang zwischen Reibung und Leitfähigkeit. Und es rechtfertigt sich so durchaus, wenn in unseren Formeln für die Bewegung der Ionen die Widerstände der Reibung proportional gesetzt sind.

Zu der gleichen Folgerung sind auch die Herren L. Pissarjewsky und N. Lemcke[1]) gekommen. Sie setzen die Leitfähigkeit

$$\lambda = K\frac{\alpha}{\varrho},$$

woselbst α den Dissociationsfactor und K eine Constante bezeichnet. Von ihren Berechnungen habe ich später zu sprechen.

Es käme nun darauf an, ϱ als Function der Concentration darzustellen. Hierfür glaubte Herr Arrhenius[2]) einen Ausdruck gefunden zu haben. Sind c_1, c_2, ... die Concentrationen der Stoffe, welche die Lösung zusammensetzen, so nimmt er an, dass

$$\varrho = \varrho_0^{c_0}\varrho_1^{c_1}\varrho_2^{c_2}\cdots$$

ist. Die ϱ sind die Reibungscoefficienten der reinen Stoffe in höchstmöglicher Concentration. Diese Formel ist von verschiedenen Forschern geprüft worden, ausser von Herrn Arrhenius selbst auch von den schon genannten Herren Reyher und Wagner. Es hat sich immer gezeigt, dass sie einigen, wenn auch beschränkten Werth hat. Doch scheint sie mir einer physikalischen Deutung nicht recht zugänglich. Die Reibung ist eigentlich eine additive Erscheinung, etwa wie eine Kraft. Wenn in Lösungen die Reibung nicht als Summe der Reibungen der Einzelstoffe zu Tage tritt (was übrigens für die meisten Lösungen gar nicht einmal sicher ist), so liegt das daran, dass in der Lösung die Stoffe und das Lösungsmittel andere Eigenschaften haben müssen und haben, als ausserhalb der Lösung. Deshalb aber die Reibung als eine multiplicative Erscheinung anzusetzen, widerstrebt der physikalischen Anschauung, die man von dem Gegenstande hat.

Es kommt noch eines hinzu. Wir unterscheiden mit Recht zwischen Flüssigkeitsreibung und Gasreibung. Letztere bildet bei den Flüssigkeiten einen Theil der ganzen Reibung, der andere Theil geht aus den Molecularanziehungen hervor. Nun sollen ja Stoffe in Lösung bei hinreichender Verdünnung sich im gasförmigen Zustande befinden und allmählich bei steigender Concentration in eine dem flüssigen Zustande ähnliche Verfassung gelangen können. Also gehen die Reibungscoëfficienten für die gelösten Stoffe allmählich aus solchen für Gase in solche für Flüssigkeiten über. In der Arrhenius'schen Formel aber steht davon gar nichts, während doch z. B. die Gasreibung mit Bezug auf Temperaturerhöhung sich gerade entgegengesetzt verhält wie die Flüssigkeits-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 49 (1905). — [2]) Ibid. 1, 287 (1887).



reibung. Welche Bedeutung mögen hiernach in jener Formel die Grössen ϱ haben, da sie doch nicht durch Potenzirung ihren Charakter so völlig ändern können?

Ich glaube auch nicht, dass Herr Arrhénius seiner Formel irgend welchen principiellen Werth beigemessen hat, sonst hätte er die doch sehr nahe liegenden Schlussfolgerungen auf die Reibung der einzelnen Stoffe gezogen. Wenn andere es gethan haben und unter mehrfacher Benutzung der Formel beispielsweise Coëfficienten für die Reibung der Ionen abgeleitet haben, so schweben ihre Zahlen in der Luft. Es sind Grössen, die aus einer innerhalb eines gewissen Intervalls brauchbaren Interpolationsformel abgeleitet sind, nicht aber Grössen mit der ihnen zugeschriebenen physikalischen Bedeutung, zumal für diese Bedeutung selbst jede Bezugnahme auf einen Zustand des betreffenden Stoffes fehlt. Dass die Formel von Arrhenius für verdünnte Lösungen sich unter Umständen der Erfahrung ganz gut anpassen lässt, muss zugegeben werden und ist auch aus den sehr zahlreichen Ermittelungen der genannten Herren für Verdünnungen von 1, und noch besser von 2, aufwärts zu schliessen. Ich führe einige Zahlen aus den Beobachtungen des Herrn Reyher an:

Elektrolyt	Salzsäure		Kochsalz		Natriumnitrat		Milchsaures Natron	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
$10^{-3}\varphi$	$\varrho - 1$							
1	671	—	973	—	655	524	4988	—
2	338	330	471	475	259	—	2232	2242
4	166	164	239	255	122	128	1043	1064
8	95	82	126	117	69	64	512	519

Elektrolyt	Chlorsäure		Salpetersäure		Propionsäure		Essigsäure	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
$10^{-3}\varphi$	$\varrho - 1$							
1	520	—	266	—	1968	2080	1131	1228
2	255	257	115	132	991	—	596	—
4	145	127	52	66	471	484	304	294
8	59	63	27	33	264	239	171	146

und ähnlich für viele andere Substanzen. Aus dieser relativ guten Uebereinstimmung der berechneten Zahlen mit den beobachteten ist also in Bezug auf den physikalischen Werth der Formel nichts zu schliessen, namentlich nicht, dass man für irgend eine Substanz in Lösung setzen darf

$$\varrho = \varrho_0^c,$$

woselbst ϱ_0 der Werth von ϱ für die reine Substanz wäre.

Betrachten wir nun die Reibung innerhalb einer Flüssigkeit näher. Die Flüssigkeit sei zunächst homogen. Der Coëfficient sollte aus demjenigen ϱ_b für Reibung nach Art der Reibung innerhalb von Gasen bestehen und der aus der Molecularbewegung sich ergiebt, und dem ϱ_a der eigentlichen Flüssigkeitsreibung, der sich nach der Molecularanziehung richtet. ϱ_b ist nach Maxwell, wenigstens für einatomige Gase, unabhängig vom Druck und proportional der Temperatur, nach der in diesem Werke (Bd. 1, S. 202 ff. u. 320 ff.) begründeten und später vervollständigten Theorie [1]) gegeben durch die Gleichung

$$5) \qquad \varrho_b = z m^{\frac{k+5}{6k}} e^{\alpha + \beta m} (\overline{R})^{\frac{3k-5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} \vartheta^{1/2} \left(1 - 2 D \vartheta^{\frac{20-24k}{6k}}\right).$$

Darin bedeutet z eine Zahl, etwa 0,3, m das Moleculargewicht, k das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen, α, β und D sind als Constanten anzusehen. Der Exponent von p ist $0, \frac{1}{10}, \frac{1}{7,7}, \ldots, \frac{1}{3}$, je nachdem die Atomzahl einer Molekel 1, 2, 3, ..., ∞ beträgt, der von ϑ innerhalb der Klammer entsprechend -2, $-1,6$, $-1,4, \ldots, -{}^2/_3$. Da p proportional ist der Zahl Molekeln in der Volumeneinheit, haben wir, wenn zur Abkürzung

$$6) \qquad z m^{\frac{k+5}{6k}} e^{\alpha + \beta m} (\overline{R})^{\frac{3k-5}{6k}} = \zeta$$

gesetzt wird,

$$7) \qquad \varrho_b = \zeta N^{\frac{5-3k}{6k}} \vartheta^{1/2} \left(1 - \frac{2D}{\vartheta^{\frac{12k-10}{3k}}}\right).$$

Für den zweiten Theil der Gesammtreibung ist Bd. 2, S. 91 dieses Werkes eine Formel abgeleitet:

$$8) \qquad \varrho_a = 4 \mu\mu\delta \int_{-\delta}^{0} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{x}^{\delta - x} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} dx\, dy\, dz\, dx'\, dy'\, dz' \frac{z'}{r} f(r),$$

woselbst μ die Dichte ist der reibenden Flüssigkeit, δ eine Grösse von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der in Betracht kommenden Molecularkräfte, r einen Molekelnabstand bedeutet und $f(r)$ das Gesetz, nach dem die Molecularkräfte wirken, feststellt. Hiernach wäre bequemer zu setzen

$$9) \qquad \varrho_a = 4 \mu\mu\delta\Delta = 4 N N m m \delta \Delta,$$

woselbst Δ eine Function ist von δ.

Da ϱ_b mit wachsender Temperatur zunimmt, ϱ aber gleichwohl abnimmt, so muss ϱ_a noch rascher fallen, als ϱ_b steigt. Die Veränderlichkeit von ϱ_a wird erstens in derjenigen der Dichte liegen, die aber nur in der Nähe des kritischen Zustandes in Betracht kommt, so-

[1]) Festschrift für Ludwig Bolzmann, S. 510 (1904).

dann in der Variation der Wirkungsweite und der Kraftwirkung. Darf man annehmen, dass ϱ_a bei der kritischen Temperatur ϑ' verschwindend klein gegen ϱ_b und bei der Erstarrungstemperatur ϑ'' sehr gross gegen die gleiche Grösse ist, so wird die Formel von Herrn Grätz (Bd. 2, S. 80 dieses Werkes) Anwendung finden können, und man hätte

$$10) \qquad \varrho_a = \mathfrak{A}\, m m N N \frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''}.$$

Dass diese Formel auf ϱ übertragen, der Erfahrung bis zu einem gewissen Grade entspricht, ist an der genannten Stelle dieses Werkes dargethan; ϑ' und ϑ'' werden aber kaum die Bedeutung genau haben, die ihnen der Urheber der Formel beimisst. Bleibt man den Grenzen für die Temperatur, die sie festsetzen, hinlänglich fern, so wird die Gleichung wohl benutzt werden dürfen.

Nehmen wir jetzt eine Mischung von zwei Flüssigkeiten, die wir durch die Indices i und $\varkappa$ aus einander halten, so wird sein

$$11) \qquad \varrho_b = \frac{\mu_i \varrho_{b_i} + \mu_\varkappa \varrho_{b_\varkappa}}{\mu_i + \mu_\varkappa} + \varrho_{b_{i\varkappa}} = \frac{N_i m_i \varrho_{b_i} + N_\varkappa m_\varkappa \varrho_{b_\varkappa}}{m_i N_i + N_\varkappa m_\varkappa} + \varrho_{b_{i\varkappa}},$$

da Gase sich gegenseitig nicht beeinflussen sollen. Und ferner

$$12) \qquad \varrho_a = \mathfrak{A}_i N_i N_i m_i m_i \frac{\vartheta_i' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_i''} + \mathfrak{A}_{i\varkappa} m_i m_\varkappa N_i N_\varkappa \frac{\vartheta_{i\varkappa}' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_{i\varkappa}''} + \mathfrak{A}_\varkappa m_\varkappa m_\varkappa N_\varkappa N_\varkappa \frac{\vartheta_\varkappa' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_\varkappa''}.$$

Formeln, nach Art dieser letzteren zusammengesetzt, sind oft gebraucht worden; man hat gegen sie eingewendet, dass sie in vielen Fällen der Erfahrung nicht entsprechen. Doch hat man immer den Constanten die Werthe beigemessen, die sie zeigen, wenn die Stoffe jeder für sich allein bestehen. Das braucht nicht die richtige Wahl zu sein, die Constanten werden, wenn die Stoffe sich in der Lösung befinden, andere Werthe haben können und in der Regel auch haben, als wenn sie frei vorhanden sind. So ist also beispielsweise das erste Glied in ϱ_a nicht nothwendig ϱ_{a_i}, das letzte nicht nothwendig $\varrho_{a_\varkappa}$.

Hier nun ist der Veränderlichkeit mit wachsender Temperatur nur bei den Nichtelektrolyten durch den Factor $\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''}$, Rechnung getragen. Bei den Elektrolyten können die N noch besonders dadurch veränderlich sein, dass die Dissociation sich mit wachsender Temperatur ändert. Und das ist wohl im Auge zu behalten.

Für uns kommt nun die Eigenwirkung der Stoffe einer Lösung nicht in Frage, denn es wird angenommen, dass innerhalb einer Ionengruppe aus gleichartigen Molekeln Unterschiede in der Geschwindigkeit nicht bestehen. Wir haben es nur mit den Theilreibungen der einzelnen Bestandtheile einer Lösung gegen einander zu thun, nicht

mit der Reibung jedes Bestandtheiles in sich. Daraus ergiebt sich übrigens, dass Vergleichungen von $\varkappa$ mit Reibungscoëfficienten, wie sie experimentell nach den üblichen Methoden ermittelt werden, eigentlich nicht recht zulässig sind, weil bei diesen Methoden auch innerhalb der einzelnen Ionengruppen Bewegungsunterschiede vorhanden sind, während jede der Gruppen sich als Ganzes bewegen sollte. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die früher mitgetheilten Zahlen zu beurtheilen.

Wir haben aber für unsere Zwecke allgemein zu setzen

$$\varrho_a = \varrho_{a_{i\varkappa}} + \varrho_{b_{i\varkappa}} \tag{13}$$

und es ist

$$\varrho_{a_{i\varkappa}} = \mathfrak{A}'_{i\varkappa} N_i N_\varkappa m_i m_\varkappa \frac{\vartheta'_{i\varkappa} - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''_{i\varkappa}}, \quad \varrho_{b_{i\varkappa}} = \tfrac{1}{2}(\varrho_{b_i} + \varrho_{b_\varkappa}). \tag{14}$$

Wir schreiben diese Formeln einfacher

$$\varrho_{a_{i\varkappa}} = \mathfrak{A}_{i\varkappa} N_i N_\varkappa m_i m_\varkappa, \quad \varrho_{b_{i\varkappa}} = \mathfrak{B}_{i\varkappa}, \tag{15}$$

indem wir uns nur merken, dass $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ als Functionen allein der Temperatur angesehen werden können, erstere Grösse etwa proportional $\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''}$, letztere proportional ϑ oder einer Potenz von ϑ, deren Exponent nicht viel von 1 verschieden ist. Die Abhängigkeit der Grösse $\mathfrak{B}$ von den N lassen wir ausser Acht, da die Exponenten der N nur zwischen 0 und $1/_3$ liegen und selbst für sehr zusammengesetzte Molekeln den letzteren Werth noch nicht erreichen.

Es ist nun zu beachten, dass unsere Gleichungen 34) ff., S. 585 ff., sich auf Bewegung einzelner Molekeln beziehen, während die Reibungscoëfficienten Widerstände von Molekeln in Volumeneinheit auf Molekeln in Volumeneinheit feststellen. Um also auf Widerstände zu gelangen, die nur einer Molekel entgegengesetzt werden, haben wir die Ausdrücke durch $N_\varkappa$ zu dividiren, indem auf die sich bewegende Molekel der Gruppe $\varkappa$ Bezug genommen wird. Bezeichnen wir die so bestimmten Werthe der ϱ mit $\bar{\varrho}$, so wäre hiernach, wenn dem widerstehenden Medium der Index i zukommt

$$\bar{\varrho}_{i\varkappa} = \mathfrak{A}_i N_i m_i m_\varkappa + \frac{\mathfrak{B}_{i\varkappa}}{N_\varkappa}. \tag{16}$$

Wir sehen nunmehr, wie früher in erster Näherung, von der Reibung der Ionengruppen gegen einander ab, indem wir annehmen, dass die Molekelnzahl der Ionen sehr viel geringer ist als die des Lösungsmittels zusammen mit der des unzersetzten Theiles des Elektrolyts. Wir sprechen also allgemein von einer Reibung jedes der Ionen innerhalb der Lösung und haben dann für eine Molekel der einen oder der anderen Ionenart:

$$17)\ \begin{cases} \overline{\varrho}^{\cdot}_{x} = \mathfrak{A}^{\cdot}(N - N^{\cdot}_{x})\overline{m}^{\cdot}_{x} m^{\cdot}_{x} + \dfrac{\mathfrak{B}^{\cdot}}{N^{\cdot}_{x}} = \mathfrak{A}^{\cdot} N(1 - c^{\cdot}_{x})\overline{m}^{\cdot}_{x} m^{\cdot}_{x} + \dfrac{N}{N^{2} c^{\cdot}_{x}} \mathfrak{B}^{\cdot}, \\ \overline{\varrho}'_{x} = \mathfrak{A}'(N - N'_{x}) m'_{x} m'_{x} + \dfrac{\mathfrak{B}'}{N'_{x}} = \mathfrak{A}' N(1 - c'_{x})\overline{m}'_{x} m'_{x} + \dfrac{N}{N^{2} c'_{x}} \mathfrak{B}'. \end{cases}$$

N ist die Gesammtzahl aller Molekeln der Lösung, $\overline{m}^{\cdot}_{x}$ bedeutet das mittlere Moleculargewicht der Lösung abzüglich der positiven Ionen x, $\overline{m}'_{x}$ das gleiche Moleculargewicht der Lösung abzüglich der negativen Ionen x. Nennt man m das mittlere Moleculargewicht der Lösung überhaupt, so ist mit für unseren Fall hinreichender Annäherung

$$18_1)\qquad \overline{m}^{\cdot}_{x} = m - c^{\cdot}_{x} m^{\cdot}_{x}, \quad \overline{m}'_{x} = m - c'_{x} m'_{x},$$

oder auch einfach

$$18_2)\qquad \overline{m}^{\cdot}_{x} = \overline{m}'_{x} = m.$$

Wir wenden uns nun an die Gleichung 46), S. 586 für die Aequivalentleitfähigkeit und haben, indem

$$19)\qquad \frac{1}{s^{\cdot}\mathfrak{A}^{\cdot}} = \frac{1}{A^{\cdot}}, \quad \frac{1}{s'\mathfrak{A}'} = \frac{1}{A'}; \quad \frac{1}{s^{\cdot}\mathfrak{B}^{\cdot}} = \frac{1}{B^{\cdot}}, \quad \frac{1}{s'\mathfrak{B}'} = \frac{1}{B'}$$

gesetzt wird,

$$20_1)\ \lambda = \left(\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\left[(1 - c^{\cdot})\overline{m}^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} + \dfrac{B^{\cdot}}{N^{2} c^{\cdot}}\right] r^{\cdot}} + \frac{\varepsilon'}{\left[(1 - c')\overline{m}' m' A' + \dfrac{B'}{N^{2} c'}\right] r'}\right) \times \frac{1}{N} \alpha e^{2}.$$

Hierin ist noch

$$21)\qquad (1 - c^{\cdot}) N \overline{m}^{\cdot} = \overline{\delta}^{\cdot}, \quad (1 - c') N \overline{m}' = \overline{\delta}'$$

die Dichte der Lösung ohne das eine bezw. ohne das andere Ion, somit auch

$$20_2)\qquad \lambda = \alpha\left(\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot} + \dfrac{B^{\cdot}}{N c^{\cdot}}\right) r^{\cdot}} + \frac{\varepsilon'}{\left(m' A' \overline{\delta}' + \dfrac{B'}{N c'}\right) r'}\right) e^{2}.$$

Das binäre Elektrolyt sei einfach, so dass jede Molekel nur in zwei Molekeln zerfällt, so ist $\nu^{\cdot} = \nu' = 1$, $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon' = \varepsilon$, $c^{\cdot} = c' = c$ und

$$22)\qquad \lambda = \alpha\left(\frac{1}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot} + \dfrac{B^{\cdot}}{N c}\right) r^{\cdot}} + \frac{1}{\left(m' A' \overline{\delta}' + \dfrac{B'}{N c}\right) r'}\right) \varepsilon e^{2}.$$

e) Beweglichkeiten und Ueberführungs-, Wanderzahlen, Gesetz von F. Kohlrausch.

Die weiteren Betrachtungen schliessen wir an die Beweglichkeiten an.

Nach Gleichung 45) auf S. 586 würden diese Beweglichkeiten für den vorstehend behandelten Fall sein

$$1)\qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot} + \frac{B^{\cdot}}{Nc}\right) r^{\cdot}},\quad L' = \frac{\varepsilon e}{\left(m' A' \overline{\delta}' + \frac{B'}{Nc}\right) r'},$$

und es ist

$$2)\qquad \lambda = \alpha (L^{\cdot} + L') e.$$

Da für ein binäres Elektrolyt $\nu^{\cdot} \varepsilon^{\cdot} = \nu' \varepsilon' = \overline{\nu \varepsilon}$ ist, könnten wir allgemeiner auch setzen

$$3)\qquad L^{\cdot} = \frac{\overline{\nu \varepsilon} e}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot} + \frac{B^{\cdot}}{Nc}\right) r^{\cdot}},\quad L' = \frac{\overline{\nu \varepsilon} e}{\left(m' A' \overline{\delta}' + \frac{B'}{Nc}\right) r'}.$$

Wir sehen nunmehr von dem aus der Molecularbewegung herrührenden Theile der Reibung ab, behalten also nur den aus der Molecularanziehung folgenden, der auch in nicht zu grosser Nähe des kritischen Zustandes der bei Weitem bedeutendere sein muss, so wird

$$4)\qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot}},\quad L' = \frac{\varepsilon e}{r' m' A' \overline{\delta}'}.$$

Von Concentrationen aber, bei denen es zulässig ist

$$5)\qquad \overline{\delta}^{\cdot} = \overline{\delta}' = \overline{\delta}$$

zu setzen, d. h. für die Dichte der Lösung ohne das eine bezw. das andere Ion den gleichen Werth zu setzen, etwa den der ganzen Lösung, indem man nun die abzuziehenden Ionen überhaupt nicht berücksichtigt, werden

$$6)\qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}},\quad L' = \frac{\varepsilon e}{r' m' A' \overline{\delta}}.$$

Hiernach ist jede Beweglichkeit umgekehrt proportional der Dichte der Lösung, ferner dem Moleculargewicht des betreffenden Ion, und im Uebrigen bestimmt durch die Beschaffenheit je desjenigen Ion, auf den die Beweglichkeit sich bezieht, und der Lösung. Bei hinreichend verdünnten Lösungen darf man noch

$$7)\qquad \overline{\delta} = \delta_0$$

gleich der Dichte des Lösungsmittels setzen, dann werden die Beweglichkeiten von der Concentration ganz unabhängig, nämlich

$$8)\qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta_0} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} s^{\cdot} \varrho^{\cdot}},\quad L' = \frac{\varepsilon e}{r' m' A' \delta_0} = \frac{\varepsilon e}{r' s' \varrho'}.$$

Für die so definirten Beweglichkeiten gilt das berühmte Gesetz von F. Kohlrausch von der Unabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten, das Beweglichkeitsgesetz. Es besagt, dass in einem

bestimmten Lösungsmittel die Beweglichkeit (das elektrische Bewegungsmoment) eines jeden Ion ausser von der Beschaffenheit des Lösungsmittels nur von der dieses Ion bestimmt ist, nicht von der des anderen Ion, es bewegen sich die Ionen unabhängig von einander. Bedingung ist, dass die Lösung so weit verdünnt ist, dass ihre Dichte und Molecularanziehung auf die Ionen der Dichte und Molecularanziehung des Lösungsmittels allein gleichgesetzt werden darf. Definirt man, wie das oft geschieht, nicht die L, sondern diese Grössen multiplicirt mit dem Dissociationsverhältniss, also die Grössen

$$l^{\cdot} = L^{\cdot}\alpha, \quad l' = L'\alpha \tag{9}$$

als Ionenbeweglichkeiten, so bedarf es noch der zweiten Bedingung, dass N_{12} gegen (N_{12}) vernachlässigt werden kann, d. h., dass die Ionisirung eine möglichst vollständige ist. Ausserdem muss der Zerfall des Elektrolyts nur in stromleitende Theile, eben nur in Ionen geschehen und darf irgend eine Polymerisirung nicht stattfinden. Stellen wir also die Bedingungen für das Kohlrausch'sche Gesetz zusammen, so haben wir als solche

1. Gleiches Lösungsmittel.

2. Die beiden Ionenarten müssen aus gleich vielen Elektrovalenzen bestehen.

3. Das Elektrolyt darf nur in Ionen zerfallen, nicht auch in Molekeln, welche bei der Leitung unbetheiligt bleiben.

4. Das Elektrolyt darf sich in der Lösung nicht polymerisiren und nicht Hydrolyse erfahren.

5. Die Lösung muss so weit verdünnt sein, dass Dichte und Molecularanziehung wesentlich nur vom Lösungsmittel abhängen.

6. Die Ionisirung muss eine möglichst vollständige sein.

7. Die Ionen selbst setzen ihrer gegenseitigen Bewegung keine Hindernisse entgegen.

Die Bedingung unter 6. hat nur Bedeutung für die durch l definirten Beweglichkeiten, welche bei vollständiger Ionisirung mit L übereinkommen, ebenso die Bedingungen unter 3. und die unter 4. Hieraus folgt schon, dass für die L alles viel einfacher sich gestaltet als für die l, wie sie auch einfachere Bedeutung haben als diese letztgenannten Grössen. Denn die Bedingungen unter 3., 4. und 6. werden durch den Factor α herbeigeführt, der nur hinreichend nahe gleich 1 werden kann, wenn diese Bedingungen unter 3., 4. und 6. erfüllt sind. Die Bedingungen unter 1., 2., 5. und 7. sind unter allen Umständen zu erfüllen. Davon wird die Bedingung unter 2. als selbstverständlich und bei Ionenleitung immer erfüllt angesehen werden. Für das F. Kohlrausch'sche Gesetz, bezogen auf die elektrischen Bewegungsmomente L, bestehen hiernach nur die Bedingungen unter 1., 5. und 7.

Leider aber gestattet das Experiment nur in den seltensten Fällen die Ermittelung dieser Grössen. Es liefert fast immer nur die Grössen l.

Aus dem F. Kohlrausch'schen Beweglichkeitsgesetz ergiebt sich als Hauptfolgerung: Die Beweglichkeit eines Ion in einem bestimmten Lösungsmittel ist, soweit dieses Kohlrausch'sche Gesetz gilt, immer die gleiche, aus welchem Elektrolyt das Ion auch stammt.

Hat man also zwei gleichwerthige Elektrolyte $A^{\cdot}B'$ und $C^{\cdot}D'$ und aus ihnen die Beweglichkeiten l der vier Ionen bestimmt zu $l^{\cdot}_A$, l'_B, $l^{\cdot}_C$, l'_D, so dass ist

$$\lambda_{A^{\cdot}B'} = (l^{\cdot}_A + l'_B)\,e, \quad \lambda_{C^{\cdot}D'} = (l^{\cdot}_C + l'_D)\,e,$$

so bekommt man auch die Leitfähigkeit für die gleichwerthigen Elektrolyte $A^{\cdot}D'$, $C^{\cdot}B'$

$$\lambda_{A^{\cdot}D'} = (l^{\cdot}_A + l'_D)\,e, \quad \lambda_{C^{\cdot}B'} = (l^{\cdot}_C + l'_B)\,e,$$
$$\lambda_{A^{\cdot}D'} + \lambda_{C^{\cdot}B'} = \lambda_{A^{\cdot}B'} + \lambda_{C^{\cdot}D'}.$$

Haben ferner eine Reihe gleichwerthiger Elektrolyte XA', XB', XC', ... das gleiche Kation X, eine andere YA', YB', YC', ... das gleiche Kation Y, so wird

$$\lambda_{XA'} - \lambda_{YA'} = \lambda_{XB'} - \lambda_{YB'} = \lambda_{XC'} - \lambda_{YC'} = \cdots$$

und

$$\lambda_{XA'} - \lambda_{XB'} = \lambda_{YA'} - \lambda_{YB'}, \quad \lambda_{XA'} - \lambda_{XC'} = \lambda_{YA'} - \lambda_{YC'}, \cdots$$

allgemein, wenn mit M', N' zwei der Ionen A', B', C', ... bezeichnet werden

$$10) \quad \lambda_{XM'} - \lambda_{YM'} = \lambda_{XN'} - \lambda_{YN'}, \quad \lambda_{XM'} - \lambda_{XN'} = \lambda_{YM'} - \lambda_{YN'}.$$

Da die Leitfähigkeit immer nur die Summe der Beweglichkeiten kennen lehrt, bedarf es zur Ermittelung dieser letzteren Grössen noch einer anderweiten Bestimmung. Hierzu dienen die von Hittorf, auf dessen Untersuchungen die moderne Theorie der Ionenleitung beruht, in die Wissenschaft eingeführten sogenannten Ueberführungszahlen oder Wanderzahlen. Diese Hittorf'schen Grössen sind das Verhältniss einer Beweglichkeit zu der Summe der beiden Beweglichkeiten eines Elektrolyts. Bezeichnen wir sie allgemein mit z, so gelten hiernach für die positive und negative Ueberführungszahl eines Elektrolyts die Definitionen

$$11) \quad \begin{cases} z^{\cdot} = \dfrac{l^{\cdot}}{l^{\cdot} + l'} = \dfrac{L^{\cdot}}{L^{\cdot} + L'}, \\[2ex] z' = \dfrac{l'}{l^{\cdot} + l'} = \dfrac{L'}{L^{\cdot} + L'}. \end{cases}$$

$$12) \quad z^{\cdot} + z' = 1.$$

Es haben, wie man sieht, diese Ueberführungszahlen allgemeinere Bedeutung als die Beweglichkeiten l, nämlich die gleiche wie die Be-

weglichkeiten L. Es folgt aber aus den Gleichungen unter 4) für beliebige Concentrationen

$$13)\quad z^{\cdot} = \frac{\dfrac{1}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta^{\cdot}}}{\dfrac{1}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta^{\cdot}} + \dfrac{1}{r' m' A' \delta'}}, \quad z' = \frac{\dfrac{1}{r' m' A' \delta'}}{\dfrac{1}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta^{\cdot}} + \dfrac{1}{r' m' A' \delta'}}$$

und im Falle hinreichender Verdünnung

$$14)\quad z^{\cdot} = \frac{1}{1 + \dfrac{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot}}{r' m' A'}}, \quad z' = \frac{1}{1 + \dfrac{r' m' A'}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot}}}.$$

Kennt man nun die Leitfähigkeit und eine der Ueberführungszahlen, so erhält man die Beweglichkeiten, und es ist allgemein

$$15)\quad l^{\cdot} = z^{\cdot} \frac{\lambda}{e} = (1 - z') \frac{\lambda}{e}, \quad l' = z' \frac{\lambda}{e} = (1 - z^{\cdot}) \frac{\lambda}{e}.$$

Diese Gleichungen rühren von Herrn F. **Kohlrausch** her. Zugleich ist

$$16)\quad \frac{l^{\cdot}}{l'} = \frac{z^{\cdot}}{z'} = \frac{1 - z'}{z'} = \frac{z^{\cdot}}{1 - z^{\cdot}}.$$

Es lehren aber diese Beziehungen auch Folgendes. *Unter denjenigen Bedingungen, welche die Gültigkeit des Kohlrausch'schen Gesetzes für die Beweglichkeiten l feststellen, verhalten sich die Ueberführungszahlen verschiedener, auf gleiche Werthigkeit bezogener Elektrolyte umgekehrt wie deren Aequivalentleitfähigkeit.*

Wie die Einführung der Ueberführungszahlen, rührt auch die erste und wichtigste Methode zu deren experimenteller Bestimmung von Hittorf her [1]).

Wir wollen uns innerhalb des Elektrolyts eine Querschicht denken, in der die Concentration der Ionen unverändert erhalten bleibt. Diese Schicht können wir aus der Betrachtung ausscheiden. Zur einen Seite ist die Kathodenschicht, zur anderen die Anodenschicht. Was die erstere an Anionen verloren hat, ist in die zweite gewandert, was ihr an Kationen zugekommen ist, hat sie aus der zweiten erhalten. Die beiden Schichten werden naturgemäss nach den Elektroden zu sich ändernde Beschaffenheit besitzen; wir denken sie uns jedoch jede so durchmischt, dass sie gleichmässige Zusammensetzung aufweisen.

In eine Volumeneinheit der Kathodenschicht treten nun in der Zeit t

---

[1]) Klassiker der exacten Wissenschaften, herausgegeben von Ostwald, Nr. 21 und 23.



17) $$Z^{\cdot} = N^{\cdot} u^{\cdot} t = R N^{\cdot} v^{\cdot} t$$

Kationen ein, gleichzeitig schwinden daraus

18) $$Z' = N' u' t = R N' v' t$$

Anionen, so dass an der Kathode $Z^{\cdot} + Z'$ Kationen frei vorhanden sein werden. Da nun

19) $$\frac{Z^{\cdot}}{Z^{\cdot} + Z'} = \frac{N^{\cdot} v^{\cdot}}{N^{\cdot} v^{\cdot} + N' v'} = \frac{N^{\cdot} \varepsilon e v^{\cdot}}{N^{\cdot} \varepsilon e v^{\cdot} + N' \varepsilon e v'} = \frac{N^{\cdot} l^{\cdot}}{N^{\cdot} l^{\cdot} + N' l'}$$

ist, so bedeutet für einfache binäre Elektrolyte die Ueberführungszahl $z^{\cdot}$ auch das Verhältniss der zugewanderten Kationen zu der Gesammtzahl aller an der Kathode frei vorhandenen Kationen. Letztere werden entladen und, wir wollen annehmen, ausgeschieden. Wir nennen die Masse der zugewanderten Kationen $\varDelta M^{\cdot}$, die der ausgeschiedenen $\delta M^{\cdot}$ und entsprechend für die Anionen, so haben wir auch

20) $$z^{\cdot} = \frac{\varDelta M^{\cdot}}{\delta M^{\cdot}}, \quad z' = \frac{\varDelta M'}{\delta M'}.$$

Hierin ist nach den Faraday'schen elektrolytischen Gesetzen für Stromeinheit und Zeiteinheit

21) $$\delta M^{\cdot} = \mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon}, \quad \delta M' = \mu \frac{m'}{\varepsilon}.$$

μ bedeutet eine universelle Constante, von der später noch zu sprechen ist. Nennen wir ferner $G^{\cdot}$, G' die Masse Kationen bezw. Anionen in der Raumeinheit der Kathoden- bezw. Anodenschicht vor Beginn des Stromes, $g^{\cdot}$, g' die entsprechenden Massen, nachdem der Strom aufgehört hat, so wird für Stromeinheit, Raumeinheit und Zeiteinheit

22) $$\varDelta M^{\cdot} = \mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon} - (G^{\cdot} - g^{\cdot}), \quad \varDelta M' = \mu \frac{m'}{\varepsilon} - (G' - g'),$$

also

23) $$z^{\cdot} = \frac{\mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon} - (G^{\cdot} - g^{\cdot})}{\mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon}}, \quad z' = \frac{\mu \frac{m'}{\varepsilon} - (G' - g')}{\mu \frac{m'}{\varepsilon}},$$

woselbst sein muss

24) $$(G^{\cdot} - g^{\cdot}) \frac{\varepsilon}{m^{\cdot}} + (G' - g') \frac{\varepsilon}{m'} = \mu.$$

Das sind im Wesentlichen die Formeln, welche Hittorf's Untersuchungen geleitet haben. Die Grössen $G^{\cdot}$, $g^{\cdot}$, G', g' werden durch chemische Analyse der Kathodenschicht bezw. Anodenschicht vor und nach der Einwirkung des Stromes ermittelt. Da $z^{\cdot} + z' = 1$ ist, genügt selbstverständlich die Untersuchung an einer Schicht.

Wird die entladene Menge des betreffenden Ion nicht ganz aus der Lösung ausgeschieden, oder besteht eine Elektrode aus dem betreffenden Ion und löst sich von selbst oder unter der Stromwirkung



in der betreffenden Schicht, so muss bei der Berechnung darauf Rücksicht genommen werden. Die Mengen sind von $G - g$ abzuziehen. Ich führe ein Beispiel aus Hittorf's Untersuchungen an.

Das Elektrolyt war Kupfersulfat. Als Kathode diente ein Silberkegel, als Anode eine Kupferscheibe. An der Kathode tritt kein secundärer Vorgang ein, das Kation Cu wird glatt am Silberkegel ausgeschieden. An der Anode dagegen verbindet sich das Anion SO_4 mit dem Kupfer der Anode zu Kupfersulfat, welches in der Lösung verbleibt. Wenn man also im Anodenraum die Kupfermenge ermittelt, hat man dieses in Rücksicht zu ziehen. Hittorf bestimmte die überführte Kupfermenge in einem Versuch im Kathodenraum, in einem anderen im Anodenraum.

Im ersten Versuche enthielt die Lösung ursprünglich auf 1 Gewth. $CuSO_4$ 9,56 Gewthle. Wasser. Der Strom dauerte vier Stunden und reducirte in einem Silbervoltameter 1,008 g Silber. Mit den Moleculargewichten 107,11 für Silber und 63,12 für Kupfer berechnet sich hieraus, da Kupfer gegen Silber zweiwerthig ist nach Gleichung 21), dass in gleicher Zeit $1{,}008 \dfrac{63{,}12}{107{,}11} \dfrac{1}{2} = 0{,}2970$ g Kupfer ausgeschieden worden wären. Am Silberkegel fanden sich, damit fast genau übereinstimmend, 0,2975 g niedergeschlagenes Kupfer. Die Analyse erstreckte sich auf den Gehalt der Kathodenschicht an Kupferoxyd. Es wurden ermittelt vor Beginn des Stromes 2,8543 g, am Schluss 2,5897 Kupferoxyd. Die Differenz beträgt 0,2646 Kupferoxyd, was, da das Moleculargewicht des Kupferoxyds 79,12 ist, $\dfrac{63{,}12}{79{,}12}\, 0{,}2646 = 0{,}2111$ Kupfer ergiebt. Hiernach ist nach Gleichung 22) die zur Kathode übergeführte Kupfermenge $0{,}2970 - 0{,}2111 = 0{,}0859$ g und nach Gleichung 23) die Ueberführungszahl $\mathfrak{z}^{\bullet} = \dfrac{0{,}0859}{0{,}2970} = 0{,}2892$.

Im zweiten Versuche enthielt die Lösung vor Beginn des Stromes 1 g $CuSO_4$ auf 9,80 g Wasser. Abgeschieden wurden im Silbervoltameter in einer Stunde fünf Minuten 0,7822 g Silber. Dieses entspricht $0{,}7822 \dfrac{63{,}12}{107{,}11} \dfrac{1}{2} = 0{,}2305$ g Kupfer. Die Anodenschicht enthielt zu Folge chemischer Analyse vor Beginn des Stromes 1,1933 g Kupfer auf 29,3674 g Wasser, am Schluss des Stromes auf die gleiche Menge Wasser, 1,3577 g. In dieser letzteren Menge ist das Kupfer der Anode enthalten, das sich mit dem entladenen und abgeschiedenen Anion SO_4 zu Kupfersulfat verband. Die Menge dieses Kupfers muss der an der Kathode abgeschiedenen gleich sein, da freies SO_4 in der Lösung nicht verblieb. Sie beträgt also 0,2305 g. Demnach waren in der Anodenschicht aus der Lösung selbst noch $1{,}3577 - 0{,}2305 = 1{,}1272$ g Kupfer vorhanden und somit $1{,}1933 - 1{,}1272 = 0{,}0661$ g Kupfer

zur Kathode gewandert. Und damit berechnet sich $s' = \frac{0,0661}{0,2305} = 0,2868$, was mit der früher ermittelten Zahl sehr genau übereinstimmt.

Neuerdings ist nach einem Vorschlage von Lodge [1]) eine andere Methode ausgearbeitet worden, mehr physikalischer Art, die das Verhältniss der Beweglichkeiten $\frac{l^{\cdot}}{l'}$ zu ermitteln gestattet und, auf graphischem Wege, auch die Summe $l^{\cdot} + l'$ kennen lehrt. Sie besteht darin, dass man die Ionen anderen Ionen entgegenwandern lässt, oder dass man den wandernden Ionen andere Ionen entgegenkommen lässt, mit denen sie farbige Verbindungen bilden, so dass innerhalb des Elektrolyts sichtbare Grenzflächen zwischen verschieden gefärbten Theilen entstehen. Um z. B. jene Verhältnisszahl für KCl zu ermitteln, löste Herr Masson [2]) dieses Elektrolyt in flüssige farblose, nicht leitende Gallerte auf, that diese in ein Glasrohr, in dem es bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte und fügte an die Enden des Rohres zwei die Elektroden enthaltende Gefässe, von denen das mit der Anode versehene mit einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat, das die Kathode tragende mit einer solchen von Natriumchromat gefüllt war. Aus dem Anodengefäss wandern die blauen Kupferionen des Sulfats durch das Rohr, ihnen entgegen kommen die farblosen Chlorionen des KCl und bilden blaugefärbtes $CuCl_2$. Auf der anderen Seite gehen die gelb gefärbten CrO_4-Ionen in das Rohr, treffen dort die ihnen entgegenkommenden gleichfalls farblosen K-Ionen, mit denen sie das gelb gefärbte K_2CrO_4 bilden. So zerfällt das Rohr in drei Theile, einen blau gefärbten auf der Anodenseite, einen gelb gefärbten auf der Kathodenseite und einen farblosen zwischen diesen beiden. Die gefärbten Theile dehnen sich mehr und mehr auf einander zurückend aus, das Verhältniss ihrer Längen giebt in jedem Moment dasjenige der Beweglichkeiten der Cl'- und $K^{\cdot}$-Ionen. Aus der Summe ihrer Längen als Function der Zeit findet sich weiter die Summe der Beweglichkeiten. Wegen der Begründung verweise ich auf die genannte Arbeit des Herrn Masson.

Diese Methode ist sehr elegant und anscheinend auch einfach. Sie enthält jedoch eine Menge Voraussetzungen, die doch noch nicht hinreichend gesichert erscheinen.

Gehen wir auf die Ueberführungszahlen zurück, so fand Hittorf diese von der Stärke des angewendeten Stromes unabhängig, was alle späteren Versuche bestätigten und die Theorie der Ionenleitung zur Grundlage hat.

---

[1]) British Association Reports 1886, p. 389. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 501 (1899). In den Formeln S. 515 daselbst sind Druckfehler zu berichtigen.



Die Temperatur übte in einzelnen Fällen eine relativ geringe Wirkung aus. So bemerkte Hittorf in den Ueberführungszahlen von Kupfersulfat kaum eine Aenderung, wenn die Temperatur von 4° C. auf 21° C. stieg. Gleiches ergab sich für die von Chlorkalium und anderen Elektrolyten. Bestände eine solche Unabhängigkeit der Wanderzahlen von der Temperatur thatsächlich und allgemein, so würde das bedeuten, dass in jedem Elektrolyt die Beweglichkeiten gleiche Functionen der Temperatur sind. Doch liegen verschiedene Beobachtungen vor, welche dem widersprechen.

Herr Willy Bein[1]) findet für Chlor in einer wässerigen Lösung von HCl innerhalb der Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 5$ bis 200:

Temperatur τ^0 C.	9,0	16,5	50	77	96,5
Wanderzahl z' beob.	0,167	0,170	0,199	0,219	0,252
Wanderzahl z' ber.	0,165	0,182	0,202	0,226	0,244
Differenzen	+ 0,002	— 0,012	— 0,003	— 0,007	+ 0,008

Die Berechnung ist mit der Formel

$$z' = 0{,}157 + 0{,}0009\,\tau$$

ausgeführt. Die Wanderzahl z' wächst hiernach mit steigender Temperatur, was auch durch die Versuche der Herren Noyes und Sammet bestätigt wird. Und die Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht unbedeutend. Gleichfalls nach Herrn Bein soll für Chlor in wässeriger Lösung von NaCl umgekehrt die Wanderzahl fallen mit steigender Temperatur. Er findet:

Temperatur τ^0 C.	10	12	51	76	95	97
Wanderzahl z' beob.	0,615	0,613	0,583	0,578	0,557	0,547
Wanderzahl z' ber.	0,615	0,613	0,584	0,566	0,552	0,550
Differenzen	—	—	— 0,001	+ 0,012	+ 0,005	— 0,003

$$z' = 0{,}622 - 0{,}000\,74\,\tau.$$

Abnahme der Wanderzahl des Chlors mit wachsender Temperatur fand Herr Bein ferner in den wässerigen Lösungen von LiCl, $CaCl_2$, $CdCl_2$ und $BaCl_2$. Wie Chlor in diesen Lösungen, verhalten sich auch Jod in LiJ, NO_3 in $AgNO_3$, SO_4 in $CuSO_4$, und manche andere.

Für das letztgenannte Elektrolyt giebt Herr Campetti[2])

bei $10^{-3}\varphi = 10$

τ^0 C.	0	29,1	47,7
z'	0,541	0,537	0,529

bei $10^{-3}\varphi = 4$

τ^0 C.	0	45
z'	0,538	0,525

[1]) Wied. Ann. 46, 29 (1892); Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 1 (1898); 28, 439 (1899). — [2]) Beibl. f. Phys. 22, 413.

Dem Verhalten des Cl in HCl entspricht dagegen das von SO_4 in H_2SO_4, wofür die Formel nach Herrn **Bein** bei $10^{-3}\varphi = 4$ lautet:

$$z' = 0,160 + 0,0015\,\tau,$$

wie auch andere Versuche bestätigen. Ferner das von Cl in KCl (bei 14° ist $z' = 0,503$, bei 76° dagegen $z' = 0,513$, wobei $10^{-3}\varphi$ zwischen 5 und 100 beträgt und in $CoCl_2$), von SO_4 in Ag_2SO_4, $ZnSO_4$ und in $CdSO_4$ u. s. f.

Für $AgC_2H_3O_2$ ist nach Herrn **Campetti**[1]) bei $10^{-3}\varphi = 4$:

τ^0 C.	0	28,3	45,0	49,7
z'	0,374	0,382	0,389	0,387

In anderen Fällen scheint die Wanderzahl mit steigender Temperatur erst anzuwachsen, um dann wieder abzunehmen, wie für Br in $CdBr_2$, für NO_3 in $Pb(NO_3)_2$ u. a. Auch besteht hinsichtlich des Verhaltens der Wanderzahlen Abhängigkeit von der Concentration. Die Verhältnisse sind also recht undurchsichtig. Im Allgemeinen scheinen Wanderzahlen, die unterhalb etwa 0,5 liegen, mit steigender Temperatur zu wachsen, um sich der 0,5 zu nähern, solche, die oberhalb 0,5 sich befinden, zu fallen, gleichfalls zum Zwecke, der 0,5 sich anzuschliessen. Doch bestehen Ausnahmen von dieser Regel. So wächst z' für SO_4 in dem Elektrolyt $CdSO_4$ mit steigender Temperatur, wiewohl diese Zahl schon bei 10° C. fast 0,68 beträgt, ebenso z' für Cl in $CoCl_2$, während es bei 26° schon gleich 0,736 ist. In $CdCl_2$ ist z' bei 24° gleich 0,657, bei 97° C. gleich 0,963, beides für $10^{-3}\varphi = 0,5$. Der entgegengesetzte Fall freilich, dass z' kleiner ist als 0,5 und gleichwohl mit wachsender Temperatur fällt, lässt sich nur unsicher aus den vorhandenen Zahlen entnehmen. So ist in $CdCl_2$ bei $10^{-3}\varphi = 8$ für Cl bei 24,5° das $z' = 0,570$, bei 97° aber 0,475, ist also unter 0,5 gesunken, wie es auch umgekehrt Wanderzahlen giebt, die, zwar mit kleineren Beträgen als 0,5 beginnend, steigen, wenn die Temperatur erhöht wird, aber die 0,5 überschreiten[2]).

Das alles betraf Beispiele für Wanderzahlen der Anionen, da $\dot{z} = 1 - z'$ ist, verhalten sich die Kationen entgegengesetzt wie die mit ihnen verbundenen Anionen. So ist in der Verbindung $CuSO_4$ für Cu das $\dot{z} = 0,362$ bei 15° C., und $= 0,378$ bei 75° C. Frl. **Hertz**[3]) findet bei hoher Verdünnung für K in KCl das $\dot{z} = 0,493$ bei 0° C. und $\dot{z} = 0,498$ bei 30° C. **Noyes** und **Sammet**[4]) geben für Wasserstoff aus HCl bei $10^{-3}\varphi = 60$

bei 10° C. . . . . $\dot{z} = 0,841$
„ 20° C. . . . . $\dot{z} = 0,833$
„ 30° C. . . . . $\dot{z} = 0,823$

---

[1]) Beibl. f. Phys. **22**, 413. — [2]) Die Beispiele sind sämmtlich aus Winkelmann's Handbuch der Physik **4** (2), 891 entnommen, wo auch die Literatur nachzusehen ist. — [3]) Dissertation. Berlin 1904. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 49 (1903).

In concentrirteren Lösungen von $CdSO_4$ fand sich nach **Gordon**[1]):

Temperatur . . .	10°	40°	80°	bei 11,56 Gew.-Proc.,
$z^{\cdot}$	0,328	0,283	0,281	
Temperatur . . .	10°	40°	80°	" 34,8 "
$z^{\cdot}$	0,197	0,190	0,203	

Lösungen von $CdBr_2$ ergaben bei 29 Gew.-Proc.:

Temperatur	7°	40°	75°
$z^{\cdot}$	0,106	— 0,040	+ 0,030

solche von CdJ_2 bei 35 Gew.-Proc.:

Temperatur	40°	74°
$z^{\cdot}$	— 0,232	— 0,231

Das den letzten Zahlen anhaftende negative Zeichen würde übrigens zu Folge Gleichung 23) bedeuten, dass $G^{\cdot} - g^{\cdot} > \mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon}$ ist, d. h. dass in diesem Falle im Kathodenraume während des Stromganges nicht soviel durch Einwanderung von Kationen und Auswanderung von Anionen an Kationen frei geworden ist, als sich an der Kathode ausschied, dass also der fehlende Bedarf aus dem übrigen Theile der Lösung entnommen werden musste. Ich füge sogleich hinzu, dass dann die Wanderzahl des anderen Ion sich grösser als 1 ergeben muss, von diesem also in den Anodenraum mehr eingewandert ist als zur Ausscheidung erforderlich.

Dieses Verhalten ist abnorm und wird von **Hittorf** durch das Vorhandensein von associirten Molekeln in der Lösung erklärt, die sich erst in hohen Verdünnungen in die normalen Molekeln zerlegen.

Sehr erheblich ist der Einfluss der **Concentration** auf die Ueberführungszahlen, und zwar geht er dahin, dass mit wachsender Verdünnung einem Endwerthe zugestrebt wird. Ich führe einige Reihen aus **Hittorf's** klassischen Untersuchungen an:

Chlornatrium					Chlorbaryum				
t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	$z^{\cdot}$	z'	t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	$z^{\cdot}$	z'
13	1,1716	3,472	0,352	0,648	14,4	1,2277	3,629	0,336	0,664
8,6	1,1159	5,541	0,355	0,645	5,6	1,2221	3,777	0,341	0,659
8,6	1,1159	5,542	0,350	0,650	7,3	1,2546	3,254	0,337	0,663
16,2	1,0334	20,706	0,366	0,634	7,3	1,2546	3,238	0,339	0,661
17,4	1,0068	104,76	0,372	0,628	19,0	1,1028	8,388	0,358	0,642
—	—	308,78	0,378	0,622	19,7	1,0112	79,6	0,384	0,616
—	—	308,78	0,377	0,623	9,6	1,007	126,7	0,390	0,610
5,6	1,0023	320,33	0,387	0,613	9,6	1,007	126,4	0,382	0,618
—	—	320,33	0,378	0,622					

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 483 (1897).

Chlorcalcium					Chlorwasserstoff				
t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	$z^{\cdot}$	z'	t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	$z^{\cdot}$	z'
20	1,3637	1,697	0,220	0,780	—	—	2,908	0,681	0,319
12,4	1,3160	2,068	0,229	0,771	7,4	1,0472	9,863	0,807	0,193
2,8	1,2884	2,361	0,235	0,765	7,4	1,0139	36,222	0,832	0,168
9,7	1,2529	2,739	0,251	0,749	7,6	1,0062	82,261	0,839	0,161
20,8	1,1819	3,949	0,273	0,727	—	—	140,99	0,829	0,171
20,3	1,0382	20,918	0,317	0,683	7,8	1,0016	321,34	0,782	0,218
9	1,0062	138,26	0,327	0,673	7,5	1,0002	2125,91	0,790	0,210
8	1,0036	229,2	0,317	0,683					
Chlorcadmium					Jodcadmium				
10,6	1,5704	1,272	—0,015	1,015	—	—	1,831	—0,258	1,258
9,8	1,5681	1,269	—0,016	1,016	11	1,2551	3,04	—0,192	1,192
6,8	1,5657	1,285	—0,014	1,014	11,8	1,1854	4,277	—0,148	1,148
7	1,3899	1,983	+0,127	0,873	11,2	1,0456	18,12	+0,069	0,931
9,6	1,2891	2,759	+0,221	0,779	—	—	69,60	+0,358	0,642
9,5	1,2415	3,355	+0,228	0,772	10	1,005	166,74	+0,387	0,613
—	—	5,761	+0,256	0,744					
7,8	1,009	98,708	+0,275	0,725					
10,5	1,0045	191,82	+0,292	0,708					

In fünf der gegebenen sechs Beispiele wächst die Wanderzahl des Kations mit steigender Verdünnung und nimmt entsprechend die Wanderzahl des Anions ab. Das zeigt sich noch in den meisten anderen Fällen. Es scheint auch zuzutreffen für Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. So ist nach Hittorf:

Jodcadmium in Alc. absol.			Jodzink in Alc. absol.		
Gramm C_2H_6O auf 1 g Elektrolyt	$z^{\cdot}$	z'	Gramm C_2H_6O auf 1 g Elektrolyt	$z^{\cdot}$	z'
1,107	— 1,102	2,102	0,520	— 1,161	2,161
1,394	— 1,001	2,001	0,707	— 1,008	2,008
1,695	— 0,909	1,909	1,534	— 0,711	1,711
2,190	— 0,848	1,848	1,534	— 0,705	1,705
2,466	— 0,827	1,827	4,933	— 0,254	1,254
2,466	— 0,819	1,819	16,144	+ 0,253	0,747
8,375	— 0,552	1,552			
37,221	— 0,318	1,318			
Chlorzink in Alc. absol.					
1,736	— 0,998	1,998			
6,78	— 0,538	1,538			

Von anderen Forschern rühren ähnliche Ergebnisse her; Herr Schlundt[1]) findet für $z^{\cdot}$ und z' in $AgNO_3$:

Lösung in Acetonitril			Lösung in Pyridin		
$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'	$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'
1	0,383	0,617	1	0,326	0,674
4	0,422	0,578	2	0,342	0,658
10	0,448	0,552	10	0,390	0,610
35	0,473	0,527	40	0,440	0,560

Indessen giebt es auch Fälle, in denen das Umgekehrte stattfindet, so bei Kalilauge, Silbernitrat und Kaliumsulfat.

Für wässerige Lösungen dieser Elektrolyte ist nach Hittorf:

Kalilauge			Silbernitrat			Kaliumsulfat		
$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'	$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'	$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'
0,5	0,521	0,479	0,42	0,532	0,468	10	0,507	0,493
1	0,513	0,487	0,46	0,522	0,478	50	0,504	0,496
3	0,506	0,494	0,9	0,505	0,495			
10	0,503	0,497	1,8	0,490	0,510			
			2,5—40	0,474	0,526			

Für Lösungen in Bromwasserstoff giebt Herr Steele[2]) bei Temperaturen gegen — 80° C.:

Elektrolyt	$10^3\eta$	$z^{\cdot}$
Aether	1,0	0,82
Triäthylammoniumbromid	0,5	0,18
"	0,62—0,75	0,22
"	1,04	0,35
Aceton	1,0	0,38
"	1,82	0,95
Methylhexylketon	0,9	0,39
"	1,8	0,77

Die Zahlen sind durchschnittlich auffallend gross, ausserdem nehmen sie mit wachsender Concentration, entgegen der durchschnittlichen Regel, zu.

Im Uebrigen kann es angesichts der nicht unerheblichen Schwierigkeit der Untersuchungen nicht auffallen, dass die Ergebnisse der verschiedenen Forscher von einander sehr abweichen.

---

[1]) Aus Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 68 (1905). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 177 (1906).

Eigenartig verhalten sich die Wanderzahlen von HCl in Wasser. Nach der schon gegebenen Zusammenstellung nimmt mit wachsender Verdünnung $z^{\cdot}$ erst zu, um dann zu fallen, z' also der Regel entsprechend erst ab, um dann gegen die Regel zu steigen. Kaliumchlorid in Wasser zeigt auf langer Strecke fast constante Wanderzahlen, $z^{\cdot} = 0{,}497$, $z' = 0{,}503$ nach den letzten Berechnungen des Herrn F. Kohlrausch, von $10^{-3}\varphi = 7$ ab.

Im Uebrigen nähern sich allerdings die Wanderzahlen der Ionen mit wachsender Verdünnung bestimmten Grenzwerthen. Diese Grenzwerthe sind bis zu einem gewissen Grade abhängig von dem Elektrolyt, aus dem das Ion entstanden ist. So haben wir in Temperaturen zwischen 18° und 20° C. aus:

	KCl	KBr	KJ	KNO_3	$^1/_2 K_2SO_4$	$KC_2H_3O_2$
$z^{\cdot}_K$	0,497	0,496	0,488	0,505	0,497	0,668
	$NaCl$	$NaBr$	NaJ	$NaNO_3$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$NaC_2H_3O_2$
$z^{\cdot}_{Na}$	0,386	0,397	0,374	0,386	0,391	0,567
	HCl	HBr	HJ	—	$^1/_2 H_2SO_4$	
$z^{\cdot}_H$	0,832	0,822	0,784 (?)	—	0,825	

	KCl	HCl	$NaCl$	$LiCl$	NH_4Cl	$^1/_2 BaCl_2$	$^1/_2 SrCl_2$	$^1/_2 CaCl_2$	$^1/_2 MgCl_2$	$^1/_2 CdCl_2$
z'_{Cl}	0,503	0,168	0,614	0,679	0,509	0,564	0,568	0,640	0,615	0,567

	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 Li_2SO_4$	$^1/_2 MgSO_4$	$^1/_2 ZnSO_4$	$^1/_2 CdSO_4$	$^1/_2 CuSO_4$
z'_{SO_4}	0,506	0,609	0,595	0,614	0,636	0,619	0,636

Vielfach stimmen die Grenzwerthe der Wanderzahlen in verschiedenen Elektrolyten mit einander recht gut überein, wie die für K und Na aus den Elektrolyten XCl, XBr, XJ, XNO_3, $^1/_2 X_2SO_4$, woselbst $X = K$, $= Na$ ist, die für H aus HCl, HBr, $^1/_2 H_2SO_4$. Aus letzteren folgt $z^{\cdot}_H = 0{,}826$, so dass, wenn dieser Werth auch für H_2O gelten sollte, $z'_{HO} = 0{,}174$ sich ergeben würde, wie für Cl, Br, SO_4 in HCl, HBr, $^1/_2 H_2SO_4$. In manchen Fällen jedoch bestehen erhebliche Differenzen zwischen ihnen. Man vergleiche namentlich die Werthe für Chlor, wo das Elektrolyt HCl eine Ausnahmestellung einnimmt.

Ausser vom Elektrolyt hängen die Grenzwanderzahlen auch von dem Lösungsmittel ab. So ist nach Herrn Cattaneo[1]) aus $AgNO_3$ für $10^{-3}\varphi = 100$ das $z'_{NO_3} = 0{,}528$ in Wasser, $= 0{,}489$ in Methylalkohol, nach Herrn Dempfwolff[2]) im gleichen Alkohol aus KCl für $10^{-3}\varphi = 58{,}74$ das $z'_{Cl} = 0{,}44$, wogegen in Wasser für unendliche Verdünnung aus KCl das $z'_{Cl} = 0{,}503$ folgte. Aus des letztgenannten Beobachters Ermittelungen führe ich folgende Zusammenstellung der Wanderzahlen der Anionen für Lösungen in Methylalkohol an:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 755 (1903). — [2]) Zeitschr. f. Phys. 5, 637 (1904).

KJ		KBr		KCl		LiBr	
$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'
2,98	0,49	10,82	0,45	25,90	0,47	1,39	0,69
6	0,44	19,20	0,43	47,52	0,44	4,27	0,65
12,50	0,37	29,75	0,42	58,74	0,44	11,49	0,56
20,34	0,33					21,75	0,55
52,87	0,32						
	0,51		0,50		0,50		

LiCl		$NaC_2H_3O_2$		$AgNO_3$		NaJ	
$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'
1,19	0,67	12,64	0,67	9,62	0,58	—	—
5,49	0,59	27,04	0,58	20,19	0,56	12,46	0,55
10,36	0,54	38,35	0,56	30,30	0,56		
12,03	0,53			40,77	0,56		
20,52	0,52						
	0,68		0,43		0,53		0,626

Die Temperatur betrug 19° C. Unterhalb des Striches habe ich zur Vergleichung die Wanderzahlen für die gleichen Ionen der gleichen Elektrolyte für Lösungen in Wasser bei unendlicher Verdünnung hingeschrieben. Man sieht, dass mit Ausnahme von $AgNO_3$ und $NaC_2H_3O_2$ alle anderen Zahlen in Methylalkohol kleiner sind als in Wasser. Ausserdem zeigt sich die hervorgehobene Regel bestätigt, wonach die Wanderzahl des Anions eines Elektrolyts mit wachsender Verdünnung abnimmt.

Die Herren Jones und Bassett[1]) haben auch die Wanderzahlen für Silbernitrat in Mischungen aus Methylalkohl und Wasser bei zwei Temperaturen, 0° und 25°, bestimmt. Die Zahlen sind von Interesse:

Temperatur	Volumprocente Methylalkohol in Wasser				
	0	25	50	75	100
	z'_{NO_3} bei $10^{-3}\varphi = 10$				
τ = 0° C. . .	0,563	0,538	0,530	0,567	0,587
τ = 25° C. .	0,528	0,554	0,601	0,590	0,580

Die Anion-Wanderzahlen bei 0° nehmen mit wachsendem Alkoholgehalt erst ab, dann wieder zu. Bei 25° ist der Gang gerade umgekehrt, sie wachsen erst, um dann wieder abzunehmen. Dazwischen sollte eine Temperatur vorhanden sein, bei der die Wanderzahlen fast unabhängig sind von dem Alkoholgehalt. Das ist sehr bemerkenswerth,

[1]) American Chemical Journal 32, 440 (1904).

aber kaum zu verstehen. Die Zahlen bei reinem Methylalkohol stimmen übrigens gut mit den oben nach Herrn Dempfwolff für Silbernitrat gegebenen.

Herr Eisenstein[1]) findet für die Grenzwanderzahl des Natriums aus Natriumchlorid in wässerigen alkoholischen Lösungen:

Gewichtsprocente Alkohol	z_{Na}
0,00	0,396
8,01	0,401
16,23	0,413
20,41	0,417
24,58	0,424
33,10	0,426

Alle Zahlen sind hier grösser als bei gleichem Elektrolyt in Wasser und steigen mit wachsendem Alkoholgehalt. Umgekehrt fällt im gleichen Lösungsmittel die Wanderzahl für Silber aus Silbernitrat, denn sie beträgt nach Herrn Campetti bei $\tau = 20^0$ C. und $10^{-3}\varphi = 10$ in absolutem Alkohol 0,407, in einer Wasser-Alkohollösung von etwa 50 Proc. dagegen 0,468. Aehnlich sind die Ergebnisse für andere Stoffe. Die Wanderzahlen finden sich also bald grösser, bald kleiner als in wässerigen Lösungen.

Von Interesse sind die Ermittelungen der Herren E. C. Franklin und Hamilton P. Cady[2]) über die Wanderzahlen einiger Salze in flüssigem Ammoniak. Für unendliche Verdünnung und bei der Temperatur -33^0 C. soll demnach sein:

Salz	z'	z' in H_2O bei 18° C.	$(\lambda_\infty)_{NH_3} : (\lambda_\infty)_{H_2O}$
Aus NH_4NO_3	0,570	0,487	2,4
„ KNO_3	0,501	0,481	2,7
„ $NaNO_3$	0,574	0,577	2,8
„ NaCl	0,581	0,596	2,7
„ NaBr	0,573	—	2,7
„ $AgNO_3$	0,614	0,522	2,5

Die Wanderzahlen sind also sehr beträchtlich und durchschnittlich wesentlich grösser als in Wasser bei 18° C. Abgesehen von $AgNO_3$ stimmt die Folge der Salze in NH_3 mit der in H_2O. Die letzte Spalte zeigt noch, dass die Grenzleitfähigkeit der betreffenden Salze in Ammoniak mehr als $2\frac{1}{2}$ mal grösser ist als in Wasser.

[1]) Dissertation. Berlin 1902. Nach Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 70. Die Verdünnung ist nicht angegeben. — [2]) Journal of the American Chemical Society 26, 530 (1904).



Noch möchte ich bemerken, dass nach Herrn Denison[1]) ein Zusatz von Gelatine zu Wasser auf das Verhältniss der Ionenbeweglichkeiten einen Einfluss erst gewinnt, wenn die Lösung zu Gelée erstarrt. Er findet für Strontiumchlorid $SrCl_2$:

$10^{-3}\varphi = 2$ { flüssig $l'/l^{\cdot}$ . . . . . . 1,74; gelatineartig „ . . . . . . 1,73; fast geléeartig „ . . . . . . 1,85 }

$10^{-3}\varphi = 1$ { flüssig $l'/l^{\cdot}$ . . . . . . 1,79; gelatineartig „ . . . . . . 1,83; fast geléeartig „ . . . . . . 2,04 }

Nunmehr kehren wir zu der Betrachtung der Beweglichkeiten zurück und zum Kohlrausch'schen Gesetz. Mit den Ueberführungszahlen werden die Beweglichkeiten aus den Formeln unter 15) berechnet.

Ich gebe zunächst nach Herrn F. Kohlrausch[2]) (allein, sodann in Verbindung mit Herrn Maltby und mit Herrn Steinwehr) die von ihm nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft für die sichersten gehaltenen Zahlen für die Beweglichkeiten einiger Ionen bei verschiedenen Verdünnungen und für die Grenzbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung. Dabei handelt es sich um wässerige Lösungen.

1. Ionenbeweglichkeiten bei verschiedenen Verdünnungen und bei 18° C.

$10^{-3}\varphi$	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Li^{\cdot}$	Cl'	NO_3'	JO_3'
∞	64,67	43,55	33,44	65,44	61,78	33,87
10 000	64,15	43,20	33,17	64,93	61,33	33,49
5 000	64,01	43,05	33,05	64,78	61,14	33,37
2 000	63,67	42,76	32,77	64,43	60,76	33,07
1 000	63,32	42,45	32,49	64,04	60,38	32,76
500	62,77	42,03	32,12	63,52	59,85	32,28
200	61,8	41,3	31,4	62,5	58,8	
100	60,8	40,5	30,8	61,5	57,6	
50	59,5	39,5	30,0	60,2	56,1	
20	57,3	38,0	28,8	58,2	54,5	
10	55,1	36,4	27,5	55,8	50,7	

Ueber die bei der Berechnung dieser Beweglichkeiten benutzten Untersuchungen und über die Art, wie die Berechnung ausgeführt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 595 (1903). — [2]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3, 157. Sodann Sitzungsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1899, S. 669; 1900, S. 1002; 1902, S. 572; 1904, S. 1217.

wurde, muss ich auf die Originalarbeit verweisen (insbesondere auf die unten an erster Stelle genannte). Man sieht die Beweglichkeiten steigen, stetig mit wachsender Verdünnung. Das Gesetz hierfür wird später behandelt.

2. Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung und 18° C.

Ion	l_{18}	$\frac{1}{l_{18}}\left(\frac{dl}{d\vartheta}\right)_{18}$	Ion	l_{18}	$\frac{1}{l_{18}}\left(\frac{dl}{d\vartheta}\right)_{18}$	Ion	l_{18} bei $10^{-3}\varphi = 1000$	Ion	l_{18}
$Li^{\cdot}$ . . .	33,44	0,0265	$C_5H_9O_2'$ . .	25,7	0,0244	BrO_3' . .	46,2	$\frac{1}{2}Sr^{\cdot\cdot}$ . .	51,9
$Na^{\cdot}$ . . .	43,55	0,0244	$C_2H_3O_2'$.	35,0	0,0238	ClO_4' . .	64,7	$\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}$ . .	52,1
F' . . .	46,64	0,0238	JO_3' . .	33,87	0,0234	JO_4' . .	47,7	$\frac{1}{2}Cd^{\cdot\cdot}$ . .	47,4
$Ag^{\cdot}$ . . .	54,02	0,0229	ClO_3' . .	55,03	0,0215	MnO_4' .	53,4	$\frac{1}{2}Cu^{\cdot\cdot}$ . .	47,2
$K^{\cdot}$ . . .	64,67	0,0217	NO_3' . .	61,78	0,0205	CHO_2' .	46,7	$\frac{1}{2}C_2O_4''$.	63,8
Cl' . . .	65,44	0,0216	OH' . .	174	0,0180	$C_3H_5O_2'$.	31,0	$\frac{1}{2}CrO_4''$.	72
$Tl^{\cdot}$ . . .	66,00	0,0215	$\frac{1}{2}Zn^{\cdot\cdot}$ . .	45,6	0,0251	$C_4H_7O_2'$.	27,6		
J' . . .	66,40	0,0213	$\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot}$.	46,1	0,0256	$C_6H_{11}O_2'$	24,3		
Br' . . .	67,63	0,0215	$\frac{1}{2}Ba^{\cdot\cdot}$ . .	55,9	0,0238				
$Rb^{\cdot}$ . . .	67,6	0,0214	$\frac{1}{2}Pb^{\cdot\cdot}$ . .	61,5	0,0243				
$Cs^{\cdot}$ . . .	68,2	0,0212	$\frac{1}{2}SO_4''$.	68,7	0,0227				
$H^{\cdot}$ . . .	318	0,0153!	$\frac{1}{2}CO_3''$.	70	0,0270				
SCN' . .	56,63	0,0221							
$NH_4^{\cdot}$ . .	64,4	0,0222							

Herr F. Kohlrausch bildet nun aus den Zahlen für die sechs Ionen der Tabelle 1 durch Addition die Aequivalentleitfähigkeiten einer Reihe Elektrolyte und vergleicht die Ergebnisse mit denen unmittelbarer Bestimmung bei 18° C. So erhält er die nachfolgenden Abweichungen, die zu den berechneten Zahlen zu addiren wären, um die beobachteten zu bekommen:

$10^{-3}\varphi$	KCl	$NaCl$	$LiCl$	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$	KJO_3	$NaJO_3$	$LiJO_3$
10 000	— 0,01	— 0,03	+ 0,04	+ 0,02	+ 0,02	— 0,04	0,00	0,00	0,00
5 000	— 0,01	— 0,01	+ 0,02	+ 0,04	0,00	— 0,04	— 0,03	+ 0,02	+ 0,01
2 000	+ 0,01	— 0,01	— 0,01	+ 0,01	+ 0,01	— 0,01	— 0,02	0,00	+ 0,03
1 000	+ 0,02	0,00	— 0,01	— 0,01	+ 0,02	0,00	0,00	— 0,02	+ 0,02
500	+ 0,02	0,00	— 0,02	— 0,02	+ 0,01	0,00	— 0,01	— 0,01	+ 0,03
200	— 0,1	0,0	+ 0,1	+ 0,1	0,0	— 0,1	—	—	—
100	— 0,1	0,0	+ 0,2	+ 0,2	0,0	— 0,2	—	—	—
50	— 0,3	0,0	+ 0,3	+ 0,3	— 0,1	— 0,3	—	—	—
20	— 0,6	+ 0,1	+ 0,6	+ 0,6	— 0,1	— 0,6	—	—	—
10	— 1,1	+ 0,1	+ 1,0	+ 1,0	— 0,1	— 1,0	—	—	—

Man wird gestehen müssen, dass diese Abweichungen in den hohen Verdünnungen ganz unbedeutend und selbst in den mässigen Verdünnungen nicht beträchtlich sind. Bis herab zu Verdünnungen von 100 Liter Wasser auf 1 Grammäquivalent und bei manchen Elektrolyten sogar nur von 10 Liter Wasser kann man das Kohlrausch'sche Gesetz bei den genannten Salzen als durchaus gerechtfertigt bezeichnen.

Für eine Reihe von weiteren Salzen giebt Herr F. Kohlrausch folgende Gegenüberstellung der für unendliche Verdünnungen durch entsprechende Addition und der durch Beobachtung erhaltenen Aequivalentleitfähigkeit:

Formel	$^1/_2 BaCl_2$	$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	$^1/_2 CaCl_2$	$^1/_2 Ca(NO_3)_2$
λ_{18} ber.	121,38	117,72	117,50	113,84
λ_{18} beob.	121,40	117,75	117,50	113,85
Formel	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Li_2SO_4$	$^1/_2 MgCl_2$	$^1/_2 MgSO_4$
λ_{18} ber.	133,36	102,13	111,58	114,79
λ_{18} beob.	133,50	101,98	111,88	114,58

Die Abweichungen sind auch hier ganz geringfügig, selbst bei den Magnesiumsalzen, wo sie noch die vergleichsweise grössten Beträge erreichen.

Mit weniger grosser Genauigkeit seien Vergleichungen nach Berechnungen aus Tabelle 2 und Beobachtungen, die dem oft erwähnten Werke von Kohlrausch und Holborn entnommen sind, zusammengestellt. Die letzteren beziehen sich, wenn nichts bemerkt ist, auf eine Verdünnung von $10^{-3}\varphi = 10000$. Es handelt sich abermals um Salze:

Formel	KJ	NaJ[1]	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$
λ_{18} ber.	131,1	108	99,7	78,6
λ_{18} beob.	131	108	100,5!	77,3
Formel	$KClO_3$	$NaClO_3$	$KClO_4$[1]	$NaClO_4$[1]
λ_{18} ber.	119,7	98,6	129,4	108,2
λ_{18} beob.	121!	96	124	106

Formel	LiJ	$LiClO_3$[1]	$LiClO_4$[1]	KBr[1]	$NaBr$[1]	$CsCl$[1]	$RbCl$[1]	NH_4Cl
λ_{18} ber.	97,8	88,5	98,1	132,3	111,2	134,9	133,0	(129,4)
λ_{18} beob.	98	86	96	128	108	130	129	(129)

Formel	TlF[1]	$TlClO_3$[1]	$TlClO_4$[1]	$TlJO_3$[1]	$TlNO_3$[1]
λ_{18} ber.	112,6	121	130,7	109,9	127,8
λ_{18} beob.	110	115	122	96	121

Formel	$AgNO_3$	$AgClO_3$[1]	$AgClO_4$[1]	$AgC_2H_3O_2$[1]
λ_{18} ber.	115,8	109	118,7	89,0
λ_{18} beob.	116	105	109	85

2 × Formel	$Ba(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	K_2SO_4	Na_2SO_4
λ_{18} ber.	117,7	113,9	123,3	112,8	133,4	112,3
λ_{18} beob.	115,3	111,9	120,7	111,7	130,8	111
2 × Formel	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$CaSO_4$	$CdSO_4$[2]	$LiSO_4$	Ag_2SO_4[3]
λ_{18} ber.	114,3	115,9	120,8	116	102,1	122,7
λ_{18} beob.	110	114	115	92	101	117

[1]) $10^{-3}\varphi = 1024$. — [2]) $10^{-3}\varphi = 500$. — [3]) $10^{-3}\varphi = 2000$.

2×Formel	Li_2CO_3	K_2CO_3[1]	Na_2CO_3[1]	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$SrCl_2$
λ_{18} ber. . .	103,4	134,7	113,6	121,3	117,5	111,5	116,9
λ_{18} beob. . .	100	133	112	118,0	115,2	109,4	119!

2×Formel	$Sr(NO_3)_2$	$Sr(C_2H_3O_2)_2$	CdJ_2[2]	$CdBr_2$[2]	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$Ca(C_2H_3O_2)_2$
λ_{18} ber. . .	113,3	86,5	113,8	115	86,5	86,5
λ_{18} beob. . .	113	83	92	99	88	83

2×Formel	$MgBr_2$[1]	$Mg(NO_3)_2$[1]	$Mg(JO_3)_2$[1]	$MgCrO_4$[1]	$Mg(C_2H_3O_2)_2$[1]
λ_{18} ber. . .	113,6	107,8	79,9	118	91,0
λ_{18} beob. . .	110	108	79	101	81

2×Formel	$Mg(CHO_2)_2$[1]	$Mg(C_4H_7O_2)_2$[1]	$Mg(C_3H_5O_2)_2$[1]	$Mg(C_5H_9O_2)_2$[1]
λ_{18} ber. . .	92,7	73,6	77	71,7
λ_{18} beob. . .	90	72	75	72

Trotz mannigfacher Abweichungen können auch diese Zahlen nur zur Bestätigung des Kohlrausch'schen Gesetzes dienen. Nur solche Differenzen würden diesem Gesetze zuwiderlaufen, wenn die beobachteten Zahlen grösser sind als die berechneten — sie sind mit einem Ausrufungszeichen versehen, weil die beobachteten Aequivalentleitfähigkeiten sich noch nicht auf unendliche Verdünnung beziehen und für solche noch grösser ausfallen sollten.

Ich füge noch einige Zahlen für Säuren und Basen hinzu:

Formel	HCl[1]	$HClO_3$[3]	$HClO_4$[3]	HBr[3]	HJ[3]	HJO_3[3]
λ_{18} ber. . . .	383,4	373	382,7	385,6	384,4	351,9
λ_{18} beob. . . .	377	342	347	345	344	322

Formel	HJO_4[3]	HF[3]	$^1/_2 H_2SO_4$[4]	$C_2H_4O_2$[5]	$^1/_2 HCrO_4$[3]	$HSCN$[3]
λ_{18} ber. . . .	365,7	364,6	386,7	353,0	390	374,6
λ_{18} beob. . . .	332	191	368	107	322	337

Formel	KOH[1]	NH_4OH[3]	$TlOH$	$^1/_2 Sr(OH)_2$	$^1/_2 Ba(OH)_2$
λ_{18} ber.	230	238,4	240	225,9	229,9
λ_{18} beob.	234!	34	213	386!	404

Hier sind allerdings erhebliche Widersprüche gegen das Kohlrausch'sche Gesetz vorhanden und — bei den Laugen — auch solche, die nicht durch die gegen die vorausgesetzte unendliche Verdünnung zurückstehende thatsächliche Verdünnung erklärt werden können, wie bei Kali-, Strontium- und Baryumlauge. Aber auch gar zu hohe berechnete Zahlen, wie bei HF, $C_2H_4O_2$, NH_4OH, dürfen gegen das Gesetz geltend gemacht werden. Und derartige Fälle giebt es noch viele.

Wir schliessen hieraus, dass das Kohlrausch'sche Gesetz wesentlich bei Salzen Anwendung findet, indem bei diesen die Bedingungen, unter denen es gilt, ganz oder wenigstens angenähert erfüllt sind, namentlich, wenn es sich um ein- und einwerthig, ein- und zweiwerthig und zwei- und zweiwerthig zusammengesetzte Salze handelt.

Wir kommen nunmehr zu Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. Hier ist das Material noch äusserst lückenhaft.

---

[1]) $10^{-3}\varphi = 1000$. — [2]) $10^{-3}\varphi = 500$. — [3]) $10^{-3}\varphi = 1024$. — [4]) $10^{-3}\varphi = 2000$. — [5]) $10^{-3}\varphi = 10000$.

Für Lösungen in Schwefeldioxyd (SO_2) giebt Herr Walden[1]) bei 0° und $10^{-3}\varphi = 64$ folgende Zusammenstellung für die Aequivalentleitfähigkeiten:

	Br'	J'	CNS'
K˙	34,4	48,3	22,0
$NH_4^{\cdot}$	—	44,3	10,0
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	94,5	97,9	—

Daraus folgt

$$\lambda_{KJ} - \lambda_{KBr} = 13,9 \quad | \quad \lambda_{KJ} - \lambda_{KCNS} = 26,3$$
$$\lambda_{N(CH_3)_4J} - \lambda_{N(CH_3)_4Br} = 3,4 \quad | \quad \lambda_{NH_4J} - \lambda_{NH_4CNS} = 34,3$$

Zu Folge der dem Kohlrausch'schen Gesetz entsprechenden Gleichungen unter 10) auf S. 616 sollten je die unter einander stehenden Zahlen gleich sein, was, wie man sieht, nicht zutrifft, also jenem Gesetze widerspricht.

Der gleiche Forscher[2]) theilt für zwei andere Lösungsmittel dem Gesetze günstige Ergebnisse mit.

In Epichlorhydrin (OC_3H_5Cl) ist die Aequivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung und bei 25° C.:

	J'	Br'	Cl'
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	73,8	73,7	70,0
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	66,8	—	62,8
$N(C_3H_7)_4^{\cdot}$	59,0	—	—

somit

$$\lambda_{N(CH_3)_4J} - \lambda_{N(CH_3)_4Cl} = 3,8 \qquad \lambda_{N(CH_3)_4J} - \lambda_{N(C_2H_5)_4J} = 7,0$$
$$\lambda_{N(C_2H_5)_4J} - \lambda_{N(C_2H_5)_4Cl} = 4,0 \qquad \lambda_{N(CH_3)_4Cl} - \lambda_{N(C_2H_5)_4Cl} = 7,2$$

In Acetonitril (CH_3CN) findet sich unter gleichen Bedingungen:

	Br'	J'	SCN'
K˙	—	207	223
Na˙	—	198	215
$N(CH_3)_4$	—	205	—
$N(C_2H_5)_4$	191	200	—

somit

$$\lambda_{KJ} - \lambda_{KSCN} = 16 \qquad \lambda_{KJ} - \lambda_{NaJ} = 9$$
$$\lambda_{NaJ} - \lambda_{NaSCN} = 17 \qquad \lambda_{KSCN} - \lambda_{NaSCN} = 8$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 170 (1902). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 129 (1906).

In beiden Fällen stimmen die unter einander stehenden Zahlen gut überein.

Für Lösungen in Methylalkohol giebt Herr **Dempfwolff**[1]) zunächst folgende Tabelle der Aequivalentleitfähigkeiten:

KCl		KBr		KJ		LiCl	
$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}
∞	92	∞	98	∞	98	∞	77
5000	88	4096	91,3	5680	92,3	5000	75
1000	86,6	1024	87,6	1799	90,9	1000	74,4
500	85,0	512	84	568	88	500	74
59	70,8	—	—	52,5	79,6	—	—
48	68,9	—	—	—	—	—	—
—	—	30	68,7	—	—	—	—
26	63,2	19	64,4	20	71,4	20,5	52,9
		11	58,2	12,5	67,0	12	47,6
				5,98	59,9	10,5	46,3
				2,97	51,8	5,6	39,7
						1,16	20,0

LiBr		NaJ		$NaC_2H_3O_2$		$AgNO_3$	
$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}
∞	78?	∞	94	∞	94?	∞	98
—	—	5000	90,8	—	—	5000	89
—	—	1000	89,8	—	—	1000	86
—	—	500	84,4	—	—	500	82
—	—	—	—	50	43,7	40,8	52,9
—	—	—	—	40	43,0	30,3	50,1
—	—	—	—	31	40,8	20,2	45,0
21	57	—	—	26	39,5	9,6	36,2
12	51	12,5	57,3	12	32,5	6,2	30,1
—	—						
4,28	40,5						
1,38	25,4						

und dann als Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnung:

KCl		KBr		KJ		LiCl		LiBr		NaJ		$NaC_2H_3O_2$		$AgNO_3$	
$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'	$l^{\cdot}$	l'
51,5	40,5	56,4	41,2	66,6	31,4	37,0	40,0	37?	41	42,3	51,7	42,3?	53,6	43,1	54,9

[1]) Zeitschr. f. Phys. 5, 637 (1904).

Die Zahlen sind den obigen Werthen der Leitfähigkeit für $\varphi = \infty$ angepasst. Aber mindestens für K und J entsprechen sie dem Kohlrausch'schen Gesetz nicht, da sie aus verschiedenen Elektrolyten sich verschieden ergeben. Für Cl, Br und Na liessen sich trotz Ungleichheit der Elektrolyte gleiche Zahlen annehmen. Und so mag das Gesetz hier wenigstens zum Theil gelten.

Nach Herrn Jones und Bassett[1]) haben wir für Lösungen von Silbernitrat in Methylalkohol und Mischungen mit Wasser:

	Gewichtsprocente Methylalkohol				
	0	25	30	75	100
	l' bei $10^{-3}\varphi = 10$				
$\tau = 0°$ C.	35,51	19,18	15,71	17,04	23,31
$\tau = 25°$ C.	58,25	40,24	34,65	30,88	30,96
	$l^{\cdot}$ bei $10^{-3}\varphi = 10$				
$\tau = 0°$ C.	27,59	16,46	12,92	12,99	16,40
$\tau = 25°$ C.	51,97	31,44	22,15	21,45	22,46

Die Beweglichkeiten bei 25° sind fast doppelt so gross wie die bei 0°, sie nehmen bei beiden Temperaturen mit wachsendem Gehalt an Alkohol erst ab, dann wieder zu (vergl. S. 627). Wenn man beachtet, dass die von Herrn Dempfwolff oben für das gleiche Salz angenommenen Zahlen für unendliche Verdünnung gelten und dass nach ihm $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_{10}} = 2,7$ ist, womit man die Zahlen der Herren Jones und Bassett zu multipliciren hätte, so scheinen die Angaben jenes Beobachters ziemlich gesichert zu sein, also ist es auch ihr Verhältniss zum Kohlrausch'schen Gesetz.

Auf S. 539 ist eine Zusammenstellung der Leitfähigkeiten mehrerer Salze in Aceton gegeben. Durch Differenzbildung bekommt man:

$10^{-3}\varphi$	$\lambda_{NaBr} - \lambda_{LiBr}$	$\lambda_{NaJ} - \lambda_{LiJ}$	$\lambda_{NaBr} - \lambda_{NaJ}$	$\lambda_{KBr} - \lambda_{KJ}$	$\lambda_{LiBr} - \lambda_{LiJ}$	$\lambda_{NH_4Br} - \lambda_{NH_4J}$	$\lambda_{KSCN} - \lambda_{NH_4SCN}$	$\lambda_{KJ} - \lambda_{NH_4J}$
250	+ 26	—	—	—	—	—	+ 47,4	—
500	+ 23	+ 8	— 33	—	— 48	— 46,2	+ 46,7	+ 31,9
1 000	+ 22,9	+ 5	— 25,7	—	— 47,6	— 49,5	+ 37	+ 26,3
2 000	+ 20,7	+ 4	— 19,6	— 16,6	— 36,3	— 49	+ 26,5	+ 16,6
5 000	+ 16	+ 3,4	— 12,3	— 11,7	— 24,9	— 41,7	+ 14,5	+ 8,7
10 000	+ 12,5	+ 2,3	— 7,4	— 8	— 16,6	— 31,4	+ 6,5	+ 5
20 000	+ 8,9	+ 1	— 4,1	— 4,5	— 12	— 19,4	+ 1,5	+ 1,9
50 000	+ 6,7	— 1,5	+ 1,7	— 2	— 6,5	— 4	0	+ 0,5
100 000	+ 4	— 1,5	+ 2,5	—	— 3	— 0,5	— 1	+ 0,5
∞	+ 3	— 1,5	+ 2,5	— 2	— 2	0	— 1	0

[1]) American Chemical Journal 32, 442 (1904).

Die je zwei Reihen zwischen den starken Strichen sollten übereinstimmende Zahlen enthalten; das trifft vielfach zu, vielfach aber bestehen erhebliche Abweichungen, und zwar selbst bei sehr hohen Verdünnungen. Hiernach gilt das Kohlrausch'sche Gesetz für Lösungen in Aceton nicht so allgemein wie für solche in Wasser. Es bewahrheitet sich jedoch auch bei diesen unter Umständen; es sei insbesondere auf das zweite, dritte und vierte Paar Zahlenreihen verwiesen. Manche der Abweichungen werden zweifellos aus den Beobachtungsunsicherheiten zu erklären sein.

Für Lösungen in flüssigem Ammoniak bei —33° C. liegen die schon erwähnten (S. 541) Untersuchungen der Herren Franklin und Cady vor. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt. Von der Einheit, in der die Beweglichkeiten ausgedrückt sind, wird später (S. 648) die Rede sein. Wenn man die Zahlen, wie angegeben, mit 0,96540 multiplicirt, kommt man auf die bisher nach Kohlrausch benutzte Einheit. Die befolgte Untersuchungsmethode entspricht der S. 620 dargelegten:

$10^{-3}\varphi$	$0{,}96540^{-1}\,l'$	$10^{-3}\varphi$	$0{,}96540^{-1}\,l'$	$10^{-3}\varphi$	$0{,}96540^{-1}\,l'$
NH_4NO_3		NH_4NO_3		NH_4Cl	
6,28	131	25,17	175	4,98	309
14,06	133			8,46	280
58,5	133			18,23	229
				40,7	222
NH_4J		NH_4J		52,75	217
29,8	126	60	176		
31,05	129			NH_4Br	
				17,01	196
KNO_3		KNO_3		19,01	188
8,02	172	35,6	178	41,75	188
9,61	178	94,6	176		
9,62	177			$NaCl$	
23,27	174			29,45	180
56,2	175			58,5	180
185,7	171				
				$NaBr$	
$NaNO_3$		$NaNO_3$			
4,16	126	27,0	175	21,35	176
4,42	127	28,8	174	45,7	172
9,53	130	35,6	170	59,75	178
11,97	130			KJ	
35,15	132			57,6	161
59,8	131			128,0	164
62,3	132				
$NaBrO_3$					
33,5	129				
87,5	129				
109,3	135				
$AgNO_3$					
24,2	111				

Hiernach findet sich für unendliche Verdünnung:

Salz	$0{,}965\,40^{-1}\,l'$	$0{,}965\,40^{-1}\,l'$	$(l' + l')$	λ_∞ [1])
NH_4NO_3	133	176	298	300?
KNO_3	175	176	339	338
$NaNO_3$	131	176	298	298
$NaCl$	131	180	307	302
$NaBr$	131	176	296	302
$AgNO_3$	111	176	277	295

Das Gesetz von Kohlrausch ist also auch hier in dem Sinne wenigstens erfüllt, dass die Leitfähigkeit sich als Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen darstellt, denn die Zahlen der letzten Spalte haben denselben Gang wie die der vorletzten, und auch in der Grösse entsprechen sie sich, wenngleich in letzterer Hinsicht einige Differenzen unverkennbar sind, die aber bei der Schwierigkeit der einzelnen Messungen nicht auffallen dürfen [2]).

Das Gesetz von F. Kohlrausch hat noch zur Folge, dass die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur sich additiv aus der gleichen Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen zusammensetzen sollte. In der Tabelle auf S. 630 sind auch die relativen Temperaturcoëfficienten der Ionenbeweglichkeiten in Wasser enthalten, wie sie Herr F. Kohlrausch aus den verschiedenen Versuchen für hohe Verdünnungen ermittelt hat. Der Genannte verbindet diese additiv und bekommt so für eine Reihe von Elektrolyten die relativen Temperaturcoëfficienten der molecularen Leitfähigkeiten, die er dann mit den unmittelbar beobachteten vergleicht. Die folgende Tabelle enthält das Ergebniss dieser Vergleichung. α_{18} bedeutet den berechneten relativen Temperaturcoëfficienten der molecularen Leitfähigkeit bei 18° C., Δ die Differenz in Einheiten der letzten Decimale gegen den beobachteten, im Sinne beobachtet weniger berechnet:

Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ
$CsCl$	0,0214	0	HN_4Cl . . .	0,0219	—	HCl	0,0165	— 1
$RbCl$ . . .	0,0216	0	$TlCl$	0,0216	— 1	KBr	0,0216	—
KCl	0,0217	0	$BaCl_2$ . . .	0,0226	0	KJ	0,0215	—
$NaCl$ . . .	0,0227	0	$MgCl_2$ . . .	0,0233	0	KF	0,0226	0
$LiCl$	0,0233	— 1	$ZnCl_2$ . . .	0,0232	— 1	NaF	0,0240	+ 1

[1]) Nach unmittelbaren Bestimmungen der Herren Franklin und Kraus, American Chemical Journal 23, 297 (1900). — [2]) Die eingehendsten Untersuchungen über das F. Kohlrausch'sche Gesetz verdanken wir wohl Herrn Ostwald, auf dessen Abhandlungen in den ersten Bänden der Zeitschr. f. physik. Chem. zu verweisen ist.

Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ
$KSCN$ . . .	0,0219	—	$Ba(NO_3)_2$.	0,0220	0	$NaC_2H_3O_2$.	0,0242	-1
$CsNO_3$ . . .	0,0208	0	$Pb(NO_3)_2$.	0,0224	—	$NaC_5H_9O_2$.	0,0244	—
$RbNO_3$ . .	0,0210	0	HNO_3 . . .	0,0163	-2	K_2SO_4 . . .	0,0222	—
KNO_3 . . .	0,0211	0	$KClO_3$ . . .	0,0216	—	Na_2SO_4 . .	0,0234	—
$NaNO_3$ . .	0,0221	0	KJO_3 . . .	0,0224	-2	$MgSO_4$ . .	0,0241	0
$LiNO_3$ . . .	0,0225	$+1$	$NaJO_3$ . . .	0,0240	-1	$ZnSO_4$ . . .	0,0239	—
$TlNO_3$ . . .	0,0209	$+1$	$LiJO_3$ . . .	0,0247	$+2$	H_2SO_4 . . .	0,0161	$+2$
$AgNO_3$ . .	0,0216	—	$KC_2H_3O_2$ . .	0,0224	$+1$	KOH . . .	0,0161	$+2$

Man sieht, dass die Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig lässt. Insgesammt sind 24 Ionen betheiligt. Die Zahl der Elektrolyte beträgt 39, von denen freilich 10 eine Vergleichung nicht zuliessen.

Gehen wir nunmehr auf die Beweglichkeiten selbst ein, so fällt vor Allem auf, wie sehr die für die Ionen des Wassers aus der Reihe der übrigen hervortreten. Wie die Verhältnisse in anderen Lösungsmitteln als Wasser in dieser Hinsicht geartet sind, wissen wir freilich nicht. In Wasser aber hat Wasserstoff eine Beweglichkeit, die diejenige der selbst nach ihm am raschesten sich bewegenden Ionen noch fast um das Vier- bis Fünffache überragt. Nur das Ion Hydroxyl kommt ihm näher, seine Beweglichkeit ist etwa mehr als halb so gross wie die des Wasserstoffs. Da Wasserstoff das kleinste Moleculargewicht besitzt, stand dieses nach den hier abgeleiteten Formeln unter 4) bis 8) dieses Abschnittes zu erwarten. Indessen darf man nicht schliessen, dass die Beweglichkeit überhaupt nur umgekehrt proportional dem Moleculargewicht der Ionen sein kann. Abgesehen davon, dass dem die Erfahrung widerspricht — z. B. müsste in der Grösse der Beweglichkeit dem Hydroxyl das Lithium weit vorgehen, während es eine viel kleinere Beweglichkeit besitzt als selbst das Blei, dessen Moleculargewicht das seine fast um das Dreissigfache übertrifft —, enthalten die Formeln auch noch die Radien der Ionen und die von der Beschaffenheit der Ionen und ihrer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel abhängigen Functionen A. Was zunächst den Einfluss der Grösse der Ionen anbetrifft, so kann man, wenn die von Herrn F. Kohlrausch vertretene Ansicht zutrifft, wonach in wässerigen Lösungen die Ionen sich nicht als solche, sondern mit einer dem Wasser entnommenen Hülle bewegen, voraussehen, dass dieses für alle Ionen stattfinden wird, mit Ausnahme der Ionen des Wassers selbst, was ja ganz verständlich ist, und dass daraus die auffallend grosse Beweglichkeit dieser Ionen sich ergiebt, weil ihnen eben die hemmende Hülle fehlt. Es müssen dann in einem bestimmten Lösungsmittel von allen Ionen sich immer diejenigen dieses Mittels selbst am raschesten bewegen, also z. B. in HNO_3 die H und NO_3, in $C_2H_4O_2$ die H und $C_2H_3O_2$ u. s. f. Leider fehlt jede Untersuchung hierüber.

Die Annahme einer Hydratisirung der Ionen in wässerigen Lösungen wird durch manche unmittelbare Beobachtungen gestützt. Hier erwähne ich nur Einiges. Herr Ciamician [1]) vermuthete schon solche Hydratisirung aus der Thatsache, dass Wasser auf gewisse Salze keine Reaction ausübt, bei denen man es erwarten sollte, wie bei Chlorkalium. Die unzerlegten Wassermolekeln sollten sich zwischen die Ionen dieser Salze drängen, die Ionen dadurch aus einander treiben und die getrennten Ionen allseitig umgeben; eine Ansicht, die neuerdings von Herrn Bousfield, dessen Arbeit bald zur Sprache kommt, wieder aufgenommen ist. Sodann haben die Herren Livingston R. Morgan und C. W. Kanolt [2]) bei der Elektrolyse von Silbernitrat in einer Mischung von Pyridin und Wasser einen Pyridinverlust an der Anode und einen entsprechenden Pyridinüberschuss an der Kathode bemerkt und daraus geschlossen, dass die Silberionen aus dem Lösungsmittel Pyridin zur Kathode geführt haben, indem sie sich mit einer Hülle von Pyridin (vielleicht auch von Wasser) umgaben. Aehnlich fanden sie, dass in einer Lösung von Kupfernitrat in einer Mischung von Wasser und Alkohol die Wassermenge an der Anode abnahm und an der Kathode zunahm, woraus eine Mitführung von Wasser durch die Kupferionen folgt. Selbstverständlich braucht die Mitführung nicht auf die Kationen beschränkt zu sein, denn die Beobachtungen erstrecken sich nur auf Zunahme und Abnahme, und diese können auch erfolgen, wenn auch die Anionen Pyridin- bezw. Wasserhüllen besessen haben. Die Beobachtungen würden dann erweisen, dass diese Hüllen für Kation und Anion verschieden waren. Diese Ueberlegung lehrt zugleich, dass selbst, wenn gar keine Zunahme bezw. Abnahme von Lösungsmittel an den Elektroden bemerkt worden wäre, daraus nicht auf ein Nichtvorhandensein von solchen Hüllen geschlossen werden könnte; die Hüllen wären nur an Kation und Anion gleich.

Indessen verwickeln sich die Verhältnisse, wenn etwa die neueren Ansichten begründet sein sollten, wonach die Lösungsmittel nicht die einfache Constitution haben, die ihnen quantitativ chemisch zukommt. Besteht Wasser (ausser aus Ionen) aus drei Molekelnarten, Hydrol (H_2O), Dihydrol (H_4O_2) und Trihydrol (H_6O_3), so können diese an den Hüllen und bei verschiedenen Ionen in verschiedener Weise betheiligt sein. Dann treten in den Hüllen nicht bloss quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede auf, die auch noch von der Temperatur abhängen werden. Der Werth der Kohlrausch'schen Hypothese schränkt sich so etwas ein.

Herr W. R. Bousfield [3]), der wohl zuerst versucht hat, diese Kohlrausch'sche Hypothese von der Hydratisirung der Ionen weiter zu entwickeln und durch quantitative Ergebnisse zu stützen, nimmt

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 403 (1890). — [2]) Ibid. 48, 365 (1904). — [3]) Ibid. 53, 257 (1905).



an, dass diese Hydratisirung von Temperatur und Concentration (bezw. Verdünnung) abhängt. Demnach sei zunächst, wenn die Fluidität mit f bezeichnet wird, wie auch in den hier entwickelten Formeln angenommen ist,

$$25)\qquad \frac{l}{l_{18}} = \frac{r_{18}}{r}\frac{f}{f_{18}},$$

wo l eine der Beweglichkeiten bedeutet. Bei starker Verdünnung ist f die Fluidität des Lösungsmittels. Für Wasser setzt der genannte Autor

$$\frac{f}{f_{18}} = 1 + 0{,}0251\,(\tau - 18) + 0{,}000115\,(\tau - 18)^2.$$

Indem er für $\frac{l}{l_{18}}$ von Kohlrausch'schen Formeln Gebrauch gemacht, und $\frac{r}{r_{18}}$ für verschiedene Temperaturen (-2^0, $+18^0$, $+38^0$) berechnet, findet er, dass dieses Verhältniss mit wachsender Temperatur bei den meisten Ionen steigt, so bei H, HO, NO_3, J, ClO_3, Cl, Rb, K, NH_4, $^1/_2\,SO_4$, Ag, $^1/_2$ Sr, F, JO_3, $C_2H_3O_2$, $^1/_2$ Ba, $^1/_2$ Pb, Na, bei anderen fällt, wie bei $^1/_2\,CO_3$, Li, $^1/_2$ Zn, $^1/_2$ Mg, in einem Falle, bei $^1/_2$ Cu, erst steigt und dann fällt. Im Uebrigen ist die Grösse der Ionen sehr verschieden, für Lithium ist r fast zehnmal, die Kugel selbst also fast tausendmal so gross wie für Wasserstoff. Die r stehen ja bei gleicher Temperatur im Verhältniss der Beweglichkeiten.

Was die Abhängigkeit von der Concentration anbetrifft, so wird

$$26)\qquad \frac{r_\infty^{\cdot}}{r^{\cdot}} = 1 + B^{\cdot} h^{-2/3}, \qquad \frac{r'_\infty}{r'} = 1 + B' h^{-2/3}$$

angesetzt, woselbst h die Hydratisirung, „d. h. das Verhältniss der Anzahl vorhandener Aequivalente Wasser zur Anzahl der Aequivalente an gelöstem Stoff", bedeuten soll, nämlich

$$27)\qquad h = \frac{100 - P}{P}\frac{m}{m_L}.$$

m_L ist das Moleculargewicht des Lösungsmittels, m das des Elektrolyts, P der Procentgehalt an gelöstem Elektrolyt.

Da man hat [Gleichung 4), S. 650]

$$28)\qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\frac{L_\infty^{\cdot} + L'_\infty}{L^{\cdot} + L'}$$

und für hinlänglich verdünnte Lösungen [indem $s^{\cdot} = s'$ angesetzt wird, Gleichung 8), S. 614] sein soll

$$29)\qquad \frac{l^{\cdot}}{l_\infty^{\cdot}} = \frac{r_\infty^{\cdot}}{r^{\cdot}}\frac{f^{\cdot}}{f_\infty^{\cdot}}, \quad \frac{l'}{l'_\infty} = \frac{r'_\infty}{r'}\frac{f'}{f'_\infty},$$

so bekommt man

30) $$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{L^{\cdot}_\infty + L'_\infty}{\frac{f^{\cdot}}{f^{\cdot}_\infty} L^{\cdot}_\infty + \frac{f'}{f'_\infty} L'_\infty + \left(\frac{f^{\cdot}}{f^{\cdot}_\infty} B^{\cdot} L^{\cdot}_\infty + \frac{f'}{f'_\infty} B' L'_\infty\right) h^{-2/3}}.$$

Für unendliche Verdünnung ist bei vielen Elektrolyten $\alpha = 1$, somit

31) $$\frac{B^{\cdot}}{B'} = -\frac{L'_\infty}{L^{\cdot}_\infty}.$$

Nun sind die Grössen rechts vom Gleichheitszeichen positiv zu nehmen, also müssen $B^{\cdot}$ und B' entgegengesetzte Zeichen haben. Dieses scheint mir mit einer Angabe des Herrn Bousfield, wonach für Chlorkalium $B^{\cdot} = B'$ sein soll (gleich $+ 3^1/_3$), nicht vereinbar. Da ferner der Genannte $f^{\cdot} = f'$ ansetzt und $B^{\cdot}$ und B' beide als von der Concentration unabhängig ansieht, folgt die Beziehung

32) $$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{f_\infty}{f},$$

und man hat

33) $$\lambda = \frac{f}{f_\infty} \alpha \lambda_\infty,$$

d. h.

34) $$L^{\cdot} + L' = \frac{f}{f_\infty} (L^{\cdot}_\infty + L'_\infty).$$

Auf diese Verhältnisse komme ich zurück. Hier aber ist hervorzuheben, dass für verdünnte Lösungen die Theorie zum Theil ihre Bedeutung verliert, denn die Annahmen über die Ionengrösse und ihre Variationen mit der Concentration kommen in der Formel für die Leitfähigkeit gar nicht zum Ausdruck. Gleichwohl ist die Theorie von Werth, wenn man bei ihren allgemeineren Formeln stehen bleibt, und, wie es auch von ihrem Urheber geschieht, setzt statt der Formeln unter 26) die

$$\frac{r^{\cdot}_\infty}{r^{\cdot}} = 1 + F^{\cdot}(h), \quad \frac{r'_\infty}{r'} = 1 + F'(h)$$

wobei die Functionen $F^{\cdot}$ und F' mit der Concentration variiren können.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Beschaffenheit der Ionen wird bei denjenigen Ionen, die sich der Kohlrausch'schen Hypothese entsprechend mit einer Lösungsmittelhülle bewegen, weniger in den Vordergrund treten, als bei denen, die keine Hydratisirung erfahren. Ganz fehlen kann sie in keinem Falle, denn selbst wenn bei den umhüllten Ionen die Hüllen so bedeutend sein sollten, wie die Rechnungen des Herrn Bousfield für solche in Wasser ergeben, verschwinden die Ionen selbst in ihnen keineswegs. Voraussagen lässt sich jedoch nichts, da wir die Gesetze der Molecularanziehungen nicht kennen, auf die es ankommt. In Betracht zu ziehen ist auch die Abhängigkeit vom Elektrolyt, wenigstens bei nicht vollständiger Ionisation.

Ist die Zerlegung vollständig erfolgt, so kommt bei hydratisirten Ionen freilich nur die Reibung gegen das Lösungmittel in Frage, und zwar als innere Reibung dieses Lösungsmittels. Die Formeln (S. 614) lehren, dass dann die Beweglichkeiten umgekehrt proportional der Dichte des Lösungsmittels sind. Das trifft beispielsweise zu für Wasser und flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel. Aber allgemeines lässt sich auch hier nicht aussagen, da ja auch die Beschaffenheit des Lösungsmittels und der Ionen mit entscheidet. In der That sind auch die Beweglichkeiten in anderen Lösungsmitteln als Wasser bald kleiner, bald grösser als die in Wasser (S. 627).

In Folge all dieser Umstände kann sich das Verhältniss der Beweglichkeiten zu den Moleculargewichten geradezu umkehren. So haben wir:

	$L^{\cdot}$	F'	$Na^{\cdot}$	$Mg^{\cdot}$	Cl'	$K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot}$	$Cu^{\cdot}$	$Zn^{\cdot}$	Br'
m . .	7,03	19	23,05	24,36	35,45	39,15	40	63,6	65,4	79,96
l_∞ . .	33,44	46,64	43,55	46,1	65,44	64,47	52,1	47,2	45,6	67,63

	$Rb^{\cdot}$	$Sr^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Cd^{\cdot}$	J'	$Cs^{\cdot}$	$Ba^{\cdot}$	$Tl^{\cdot}$	$Pb^{\cdot}$
m . .	85,4	87,6	107,93	112	126,85	133	137,4	204,1	206,9
l_∞ . .	67,6	51,9	54,03	47,4	66,40	68,2	55,9	66,0	61,5

Hiernach sind die Beweglichkeiten der elementaren Ionen eher eine periodische Function der Moleculargewichte, worin sich die Abhängigkeit von ihrer Beschaffenheit ausdrücken wird, die ja ebenfalls periodisch durch diese Moleculargewichte bestimmt ist.

Für die zusammengesetzten Ionen ergiebt sich

	NH_4'	NO_3'	ClO_3'	BrO_3'	JO_3'	CO_3'	SCN'	SO_4'	ClO_4'	JO_4'
m . .	18	60	83	128	175	88	96	96	99	191
l_∞ . .	64	62	55	46	34	70	57	69	65	48

	CrO_4'	MnO_4'	C_2O_4'	CHO_2'	$C_2H_3O_2'$	$C_3H_5O_2'$	$C_4H_7O_2'$	$C_5H_9O_2'$	$C_6H_{11}O_2'$
m . .	119	119	124	73	115	157	199	241	283
l_∞ . .	64	53	64	47	35	31	28	26	24

Ich habe hier nicht nach der Grösse der Moleculargewichte allein geordnet, sondern auch nach Gruppen, die mir zusammenzugehören schienen. In mehreren Gruppen entspricht der Gang der Beweglichkeit dem zu Erwartenden; die Beweglichkeit fällt mit steigendem Moleculargewicht.

Von besonderem Interesse ist die Gruppe der sechs letztaufgeführten organischen Anionen, gerade bei ihnen fällt die Beweglichkeit stetig mit wachsendem Moleculargewicht, nämlich mit wachsendem CH_2-Gehalt. Die Differenzen für ein CH_2 betragen:

12, 4, 3, 2, 2,

nehmen also rasch ab mit steigendem Gehalt an CH_2. Das steht in Verbindung mit den Ausführungen auf S. 601 ff.

Den gleichen Einfluss übt die Hinzufügung eines CH_2 auch in anderen organischen Anionenreihen wässeriger Lösungen hoher Verdünnung aus. So ist nach Herrn Bredig[1]) bei der Temperatur 25° C. und in Quecksilbereinheiten ausgedrückt bei Aminchlorhydriden vom Typus $A^{\cdot}Cl'$:

$A^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$NCH_6^{\cdot}$	$NC_2H_8^{\cdot}$	$NC_3H_{10}^{\cdot}$	$NC_4H_{12}^{\cdot}$	$NC_5H_{14}^{\cdot}$
l_∞	70,4	57,6	46,8	40,1	36,4	33,9

Die Differenzen

12,8 10,8 6,7 3,7 2,5

nehmen auch hier ab mit steigendem Gehalt an CH_2. Weitere Beispiele des Genannten betreffen zweiwerthige Anionen und Kationen, so bei Natriumsalzen vom Typus $^1/_2 B''Na_2^{\cdot\cdot}$ für Anionen:

B''. .	C_2O_4''	$C_3H_2O_4''$	$C_4H_4O_4''$	$C_5H_6O_4''$	$C_6H_8O_4''$	$C_7H_{10}O_4''$	$C_8H_{12}O_4''$	$C_{10}H_{16}O_4''$
l_∞ . .	71,1	62,2	56,2	52,9	49,6	48,0	46,0	42,8

mit den Differenzen

$$8{,}9,\quad 6{,}0,\quad 3{,}3,\quad 3{,}3\quad 1{,}6,\quad 2{,}0,\quad \frac{3{,}2}{2} = 1{,}6,$$

und bei Dichlorhydridaminbasen vom Typus $^1/_2 B^{\cdot\cdot}Cl_2''$:

$B^{\cdot\cdot}$	$C_2H_{10}N_2^{\cdot\cdot}$	$C_3H_{12}N_2^{\cdot\cdot}$	$C_4H_{14}N_2^{\cdot\cdot}$	$C_5H_{16}N_2^{\cdot\cdot}$
l_∞	75,9	70,6	65,4	61,3

mit den Differenzen

5,3, 5,2, 4,1.

In allen diesen Fällen spricht sich das gleiche Verhältniss zum Moleculargewicht aus, und zwar der Theorie folgend.

Einen ähnlichen Einfluss wie die Gruppe CH_2 auf die Beweglichkeit hat auch das Chlor, auch wenn keine Vergrösserung der Zahl der Atome eintritt. So ist:

	$C_2H_3O_2'$	$C_2ClH_2O_2'$	$C_2Cl_2HO_2'$	$C_2Cl_3O_2'$
l_∞	35	31,9	29,8	27,1

Hier zeigt sich der Einfluss des steigenden Moleculargewichtes unmittelbar. Gleichen Einfluss hat die Ersetzung des H durch Brom und Jod.

Dagegen ist es auffallend, wenn der Austritt des Wasserstoffs Ionen beweglicher macht, wie das bei der Acrylsäure im Verhältniss

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 282 (1894).

zur Propionsäure, der Crotonsäure im Verhältniss zur Buttersäure stattfindet. Doch kommt auch das Umgekehrte vor, dass die Addition eines H die Beweglichkeit vermehrt, namentlich, wenn es sich um Kationen handelt.

Herr Bredig, dem auf diesem Gebiete die umfassendste Zusammenstellung aus Herrn Ostwald's und eigenen Untersuchungen zu verdanken ist, gelangt allgemeiner zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Function des Moleculargewichts und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben.

Letzteres kann mit der Theorie nur dann nicht in Widerspruch stehen, wenn jene Geschwindigkeit auch von der Beschaffenheit der Ionen abhängt und der Einfluss dieser Beschaffenheit den des Moleculargewichts übertrifft, sonst müsste das Umgekehrte stattfinden.

2. Zusammengesetztere Ionen wandern in der Regel langsamer als einfachere.

Auf diese Regel hat Herr Ostwald[1]) besonders hingewiesen, doch besitzt sie an den beiden Enden — bei geringerer Atomzahl und bei sehr hoher Atomzahl — viele Ausnahmen. Auch sonst kommt es auf die Beschaffenheit (die Constitution) der Ionen an.

3. Isomere organische Anionen wandern fast gleich schnell. Isomere Kationen, wenn sie von gleichem Substitutionsgrade sind, bezw. von gleicher Symmetrie zum Stickstoff.

Ich führe einige Beispiele für diese letztere Regel an, wiederum für wässerige Lösungen bei 25° C. in Hg-Einheiten. Erstens für einwerthige Kationen der Aminchlorhydride:

$NC_3H_{12}^{\cdot}$	$l_\infty^{\cdot}$	$NC_4H_{12}^{\cdot}$	$l_\infty^{\cdot}$
Erstes Chlorhydrid . . .	40,1	Erstes Chlorhydrid . . .	36,3
Zweites „ . . .	40,0	Zweites „ . . .	36,2
		Drittes „ . . .	36,6

$NC_7H_{10}^{\cdot}$	$l_\infty^{\cdot}$	$NC_{13}H_{16}^{\cdot}$	$l_\infty^{\cdot}$
Erstes Chlorhydrid . . .	32,5	Erstes Chlorhydrid . . .	30,6
Zweites „ . . .	32,8	Zweites „ . . .	30,4
Drittes „ . . .	33,0		
Viertes „ . . .	34,2		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 97 (1887), woselbst auch Belege.

Zweitens für einwerthige Anionen organischer Dinatriumsalze:

$C_4H_7O_2'$	l'_∞	$C_8H_7O_2'$	l'_∞	$C_9H_7O_2'$	l'_∞
Erstes Salz . . .	30,7	Erstes Salz . . .	29,9	Erstes Salz . . .	27,3
Zweites „ . . .	30,9	Zweites „ . . .	30,0	Zweites „ . . .	27,1
		Drittes „ . . .	29,6		
		Viertes „ . . .	29,8		

$C_8H_7O_3'$	l'_∞	$C_4H_5O_2'$	l'_∞	$C_4H_4ClO_2'$	l'_∞
Erstes Salz . . .	28,6	Erstes Salz . . .	32,0	Erstes Salz . . .	31,9
Zweites „ . . .	28,0	Zweites „ . . .	32,2	Zweites „ . . .	31,7
Drittes „ . . .	28,3			Drittes „ . . .	31,9

Drittens für zweiwerthige Anionen der Natriumsalze der Säuren:

	l'_∞		l'_∞		l'_∞
Fumarsäure . . .	58,9	Itaconsäure . . .	55,3	Glutarsäure . . .	52,5
Maleïnsäure . . .	59,6	Mesaconsäure . . .	55,0	Aethylmalonsäure .	53,5
		Citraconsäure . . .	55,5	Pyroweinsäure . .	52,7

Viertens für dreiwerthige Anionen von organischen Trinatriumsalzen der Säuren:

	l'_∞
Pyridintricarbonsäure (1:2:3). . . .	70,4
„ (1:2:4). . . .	69,7

Die Regel zeigt sich hinreichend bestätigt. Eine weitere Regel lautet:

4. In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Valenz wird die Wanderungsgeschwindigkeit verlangsamt durch

Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom (Jod?).

Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Jod, die Methyl-, Amido- und Nitrogruppe.

Ersatz des Stickstoffs durch Phosphor, Arsen, Antimon.

Ersatz des Schwefels durch Selen, Tellur.

Ersatz des Ammoniaks durch Wasser und des $(CN)_6$ durch $(C_2O_4)_3$.

Uebergang der Amine in Carbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfonsäuren, und der beiden letztgenannten Säuren in Carbonsäuren.

Uebergang einer Carbonsäure in ein Cyanamid.

Uebergang einer Dicarbonsäure in eine Monocarbonsäure.
Uebergang eines Monoamins in ein Diamin.

5. Substituirt man ein Element der Reihe nach durch analoge andere Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge wie die zugehörigen Moleculargewichte. Eine Ausnahme machen Sauerstoff und Schwefel gegen einander vertauscht.

Man sieht hieraus, dass in den Beweglichkeiten vieles additiv sich geltend macht, das meiste aber doch von der Constitution der Ionen abhängt und dass die Theorie wenigstens in einigem sich bestätigen lässt.

Zum Schlusse dieses Abschnittes noch einige Worte über die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Temperatur. Das meiste hierüber ist schon gesagt. Hier ist nur weniges noch nachzutragen.

Herr F. Kohlrausch hat bemerkt, dass für einwerthige und einatomige Ionen mit Ausnahme von $H^{\cdot}$ (und HO) der relative Temperaturcoëfficient bei 18° C. der Beweglichkeit in Wasser bei starker Verdünnung sich als quadratische Function der Beweglichkeit selbst darstellen lässt. Er findet

$$\left(\frac{1}{l}\,\frac{dl}{dt}\right)_{18^0\,C.} = 0{,}035\,36 - 0{,}000\,329\,l + 0{,}000\,001\,8\,l^2$$

für die genannten Ionen. Die Abweichung zwischen den in der Tabelle auf S. 637 ff. mitgetheilten Zahlen, von den nach dieser Formel zu berechnenden, ist sehr geringfügig. Für die mehrwerthigen und mehratomigen Ionen besteht eine solche Beziehung nicht. Mit wachsender Beweglichkeit würde der Einfluss der Temperatur abnehmen. Das Minimum des relativen Temperaturcoëfficienten würde eintreten bei $l = 92$ etwa. Aber von den Ionen, für die die genannte Beziehung gelten soll, besitzt keines eine so hohe Beweglichkeit in Wasser, so dass nicht entschieden werden kann, ob bei noch grösseren Beweglichkeiten eine Zunahme des Temperatureinflusses erfolgt. Eine Beweglichkeit, für die der Temperatureinfluss Null würde, besteht nicht.

Herr Schaller[1]) giebt folgende Tabelle aus den bis zu Temperaturen von fast 100° C. ermittelten Leitfähigkeiten über die Abhängigkeit einiger Ionenbeweglichkeiten l von der Temperatur. Die Berechnung beruht auf der Annahme, dass $K^{\cdot}$ und Cl' sich stets gleich schnell bewegen und dass das Kohlrausch'sche Beweglichkeitsgesetz unter allen Umständen gilt. Die Zahlen beziehen sich auf $10^{-3}\,\varphi = 1024$ und auf wässerige Lösungen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 511 (1898).



t° C.	$K^{\cdot}$ u. Cl'	$H^{\cdot}$	HO'	$Na^{\cdot}$	NO_3'
25	69,7	323,1	169,7	47,1	64,9
40	91,3	384,6	210,2	63,3	83,7
50	105,7	423,8	236,7	74,6	97,2
60	121,1	457,8	263,5	86,2	111,0
70	136,5	489,6	289,1	98,3	124,1
80	152,2	517,8	314,7	110,3	137,4
90	167,7	544,3	339,2	123,5	149,8
99	181,4	569,4	361,1	135,8	161,5

Die Zahlen sind immerhin geeignet, wenigstens eine Vorstellung von dem Ansteigen der Beweglichkeit mit wachsender Temperatur zu gewähren, wenn sie auch im Einzelnen nicht ganz zutreffen sollten.

Mehr lässt sich im Uebrigen über die Abhängigkeit von der Temperatur nicht sagen; die theoretischen Formeln, insbesondere die S. 611 abgeleiteten zu prüfen, fehlt die experimentelle Unterlage, denn naturgemäss ist über die Beweglichkeiten weit weniger bekannt als über die Leitfähigkeiten. Und so kann man einstweilen nichts weiter annehmen, als dass die Beweglichkeiten l in gleicher Weise Functionen der Temperatur sind wie die Leitfähigkeiten. Anders würde es sich mit den Beweglichkeiten $L = \frac{l}{\alpha}$ verhalten, da diese von der Dissociation frei sind. Diese müssten sich mit der Temperatur ebenso ändern wie der Widerstand, den eine sehr kleine Kugel bei der Bewegung in der Lösung erfahren würde, reciprok genommen, wobei Reibung gegen die Lösung und Grösse der Kugel sich auch noch ändern könnten. Liesse man das letztere ausser Betracht, so ginge die Aenderung dieser Beweglichkeit reciprok derjenigen der Reibung gegen die Lösung. Diese ist in keinem einzigen Falle bekannt, denn die innere Reibung der Lösung selbst wird nicht mit der Reibung der Ionen gegen die Lösung übereinstimmen, selbst dann nicht, wenn diese Ionen mit einer Hülle vom Lösungsmittel umgeben sich bewegen sollten. Nur weil alle Erfahrungen über die eigentliche Reibung der Ionen gegen die Lösung und gegen einander fehlen, ist früher die innere Reibung der Lösung selbst zur Vergleichung mit der Leitfähigkeit herangezogen worden. Und weiteres Material zur ferneren Vertiefung der Untersuchung liegt auch nicht vor.

Zuletzt noch einige Worte über die absolute Geschwindigkeit der Ionen und deren Kraftwirkungen. Wir haben nach den Gleichungen 9) für binäre Elektrolyte

$$35) \qquad L^{\cdot} = \frac{l^{\cdot}}{\alpha}, \quad L' = \frac{l'}{\alpha},$$

also nach den Gleichungen unter 11) auf S. 576 für die absolute Geschwindigkeit, wenn die Spannungsdifferenz für die Längeneinheit eine Einheit beträgt:

$$\dot{v} = \frac{\dot{l}}{\varepsilon e}, \quad v' = \frac{l'}{\varepsilon e}.$$

Nach früheren Festsetzungen nehmen wir immer $\varepsilon = 1$. Die Grösse e bestimmt sich aus derjenigen Menge eines einwerthigen Ion, die von dem Strome 1 Ampère, der eine Secunde durch fliesst, abgeschieden wird, das elektrochemische Aequivalent. Am sichersten ist diese Menge für das einwerthige Silber ermittelt. Herr G. van Dijk[1]) giebt folgende Zusammenstellung:

Beobachter	Elektrochemisches Aequivalent g
Mascart	0,001 115 5
Fr. u. W. Kohlrausch	0,001 118 2
Rayleigh u. Mrs. Sedgwick	0,001 117 6
Pellat und Potier	0,001 119 1
Kahle	0,001 118 1
Patterson und Guthe	0,001 118 0
Pellat und Leduc	0,001 118 9
G. van Dijk und Kunst	0,001 118 0

Im Mittel findet sich aus allen diesen Ergebnissen 0,001 117 92, fast genau die von Herrn F. Kohlrausch als endgültig angenommene Zahl 0,001 118 g. Da Silber das Moleculargewicht 107,92 besitzt, so scheidet hiernach der genannte Strom $\frac{0{,}001\,118}{107{,}92} = 0{,}000\,010\,36$ Grammäquivalente Silber ab, also führt jedes Grammäquivalent Silber $\frac{1}{0{,}000\,010\,36} = 965\,25$ Coulombs oder 9652,5 absolute elektromagnetische Elektricitätseinheiten mit sich. Gewöhnlich wird hierfür die Zahl 9654 angenommen, die wir beibehalten wollen. Dann wäre das elektrochemische Aequivalent des Silbers 0,001 117 88, also praktisch gleich dem Kohlrausch'schen Werthe. In den praktischen elektromagnetischen Einheiten für Leitfähigkeit haben wir so

$$\text{36)} \qquad \dot{v} = \frac{\dot{l}}{96\,540\,\alpha}, \quad v' = \frac{l'}{96\,540\,\alpha}.$$

Für unendliche Verdünnung setzt man $\alpha = 1$, somit

$$\text{37)} \qquad \dot{v}_\infty = \frac{\dot{l}_\infty}{96\,540}, \quad v'_\infty = \frac{l'_\infty}{96\,540}.$$

[1]) Drude's Ann. f. Phys. 19, 249 (1906).

Nehmen wir als Beispiel die Ionen K˙, Na˙ und Cl′, so ist bei 18° in wässerigen Lösungen nach der Tabelle auf S. 630 in Centimeter pro Secunde

$$(\dot{v}_\infty)_K = \frac{64,67}{96\,540} = 0,000\,669\,9, \quad (\dot{v}_\infty)_{Na} = \frac{43,55}{96\,540} = 0,000\,451\,0,$$

$$(v'_\infty)_{Cl} = \frac{65,44}{96\,540} = 0,000\,677\,8.$$

Die Ionen bewegen sich also ausserordentlich langsam. Selbst für das sich am raschesten bewegende Wasserstoffion in Wasser erhält man nur

$$(\dot{v}_\infty)_H = \frac{318}{96\,540} = 0,003\,294 \text{ cm/sec.}$$

In concentrirteren Lösungen nehmen, von besonderen Ausnahmen abgesehen, die Beweglichkeiten l ab. Da aber zugleich auch die α abnehmen, brauchen die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen nicht mit wachsender Concentration zu fallen, sie könnten sogar steigen. Die Geschwindigkeit u eines Ion bei einer Kraftwirkung R auf eine Elektricitätseinheit ist

$$u = Rv. \tag{38}$$

Soll $u = 1$ sein, so haben wir für jede Elektricitätseinheit

$$R = \frac{1}{v}. \tag{39}$$

Herr F. Kohlrausch berechnet hieraus diejenige Kraft, welche erforderlich wäre, um einem Ion die Geschwindigkeit 1 cm/sec zu ertheilen. Sie betrüge hiernach z. B. als bewegende Kraft auf 1 Grammäquivalent Natrium $96\,540 \times 2217$ Volt pro 1 cm, oder $9654 \times 2217 \times 10^8$ absolute Krafteinheiten.

Da der Druck von 1 g auf die Unterlage 981 solche Krafteinheiten ausmacht, so wäre die zum Bewegen eines Grammäquivalents Na˙ mit der Geschwindigkeit von 1 cm in der Secunde erforderliche Kraft dem Drucke von $21\,820 \times 10^8$ g oder $21\,820 \times 10^5$ kg und für 1 g des Ion (das Moleculargewicht des Natriums mit 23 angenommen) 1192×10^8 g oder 1192×10^5 kg. „Die Kräfte sind also ungeheuer gross; sie erscheinen aber von gleicher Ordnung wie die gewöhnlichen Reibungskräfte, wenn man diese Kräfte unter Zugrundelegung der aus anderen Erscheinungen vermutheten Grösse der Molecüle berechnet,“ bemerkt hierzu der genannte Forscher. In der That entsprechen sie, auf 1 g Na bezogen, dem Druck von etwa 100 Millionen Atmosphären auf 1 qcm. Für 1 g Wasserstoff käme etwa $^1/_8$ dieses Betrages.

Die Abstossungskraft zweier Grammäquivalente gleicher einwerthiger Ionen in der Entfernung 1 cm betrüge, weil 1 Coulomb entspricht 3×10^9 elektrostatischen Elektricitätseinheiten, $(96\,540)^2 \times 9 \times 10^{18}$ absoluten Krafteinheiten und in der Entfernung 1 km

immer noch $(96\,540)^2\,9 \times 10^3$. Auf 1 g Natrium umgerechnet, würde letztere dem Drucke von 808×10^7 kg auf jedes der beiden Gramme Natrium entsprechen. Gleich dem Drucke von 1 kg würde diese Kraft erst werden in einem Abstande der beiden Gramme Natrium von etwa 100 000 km. Also auch diese Kräfte sind ungeheuer gross. Auf wirkliche Molekeln berechnet sind sie selbstverständlich sehr gering, betragen für Natrium in 1 cm Abstand vielleicht 10^{-10} absolute Krafteinheiten, was freilich im Verhältniss zur Massenattraction unter gleichen Umständen immer noch kolossal ist.

99. Leitfähigkeit und Dissociation.

Für die Aequivalentleitfähigkeit eines binären Elektrolyts war, bezogen auf die Elektrovalenz 1, die Formel abgeleitet (S. 614)

$$1)\qquad \lambda = \alpha(L^{\cdot} + L').$$

α bedeutet den Grad der Dissociation, Ionisation bei der betreffenden Verdünnung.

Die Formel könnte auch als solche zur Bestimmung dieser Dissociation angesehen werden, und es wäre

$$2)\qquad \alpha = \frac{\lambda}{L^{\cdot} + L'}.$$

Indessen giebt es keine Methode, die L, die elektrischen Bewegungsmomente, unabhängig gerade von der Kenntniss der Dissociation, zu ermitteln. Man vermag also aus der Formel für die Leitfähigkeit nicht unmittelbar diese Dissociation selbst zu berechnen.

Wir gehen von einer bestimmten Verdünnung, etwa einer unendlich hohen aus, und erhalten

$$3)\qquad \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\,\frac{L^{\cdot} + L'}{L^{\cdot}_\infty + L'_\infty},$$

und daraus würde sich für das Verhältniss der Dissociation bei bestimmter Verdünnung zu derjenigen bei unendlich hoher ergeben

$$4)\qquad \frac{\alpha}{\alpha_\infty} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\,\frac{L^{\cdot}_\infty + L'_\infty}{L^{\cdot} + L'}.$$

a) Das Arrhenius'sche Gesetz.

Ich werde später nachweisen, dass wir einstweilen überhaupt keine einzige einwandfreie Methode besitzen, Dissociationsgrade zu bestimmen, dass vielleicht nicht in einem einzigen Falle die Dissociation wirklich bekannt ist. Wir können gegenwärtig immer nur allenfalls Differenzen von Dissociationen ermitteln. Indessen bleibt nichts übrig, als die Dinge zu nehmen, wie sie sind, mit den nöthigen Vorbehalten, und das weitere der Zukunft zu überlassen.

Man kann gute Gründe dafür angeben, dass alle Elektrolyte, wenn die Lösungen, in denen sie sich befinden, nur hinlänglich verdünnt sind, schliesslich ganz und gar in Ionen zerlegt werden. Will man das nicht für alle Elektrolyte zugestehen, so wird es wenigstens für die starken Elektrolyte gelten, bei denen die Leitfähigkeit schon in endlichen Verdünnungen fast constanten Werth erhält. Für solche also hätten wir

$$5)\qquad \alpha_\infty = 1,$$

eine Beziehung, von der im Voraufgehenden oft Gebrauch gemacht ist.

Herr Arrhenius [1]) nahm in seiner grundlegenden ersten Arbeit über die Leitfähigkeit der Elektrolyte noch weiter an, dass man für nicht zu hohe Concentrationen auch noch setzen darf

$$6)\qquad L^{\cdot} + L' = L^{\cdot}_\infty + L'_\infty.$$

So erhielt er seine berühmte, als das Arrhenius'sche Gesetz bekannt gewordene Formel

$$7)\qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Bleiben wir also bei dieser Arrhenius'schen Formel stehen und beachten, dass (Bd. 3, 1, S. 14) der van't Hoff'sche Factor i mit α durch die Gleichung zusammenhängt

$$8)\qquad i = 1 + (k-1)\alpha,$$

woselbst k bedeutet die Zahl Ionen, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt (um Herrn Arrhenius' Beispiele zu benutzen: „für KCl ist $k = 2$, nämlich $K^{\cdot}$ und Cl', für $BaCl_2$ und K_2SO_4 ist $k = 3$, nämlich $Ba^{\cdot\cdot}$, Cl' und Cl' resp. $K^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und SO_4''", so hätten wir auch

$$9)\qquad i = 1 + (k-1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

In Bd. 2 dieses Werkes, Abschnitt 80 und 81, sowie in Bd. 3, 1, Abschnitt 86 ist gezeigt, wie man diesen Factor i auch aus Aenderungen des Dampfdruckes bezw. Siedepunktes und aus solchen des Gefrierpunktes des Lösungsmittels des Elektrolyts zu berechnen vermag. Ich werde freilich später nachweisen, dass man bis jetzt die hierfür geltenden Formeln nicht richtig angewendet hat, dass diese Formeln eine ganze andere physikalische Deutung erfordern, als man sie ihnen zuschreibt (S. 725). Gleichwohl schliesse ich mich noch den üblichen Auseinandersetzungen an. Die Formel 8) in Verbindung mit einer der Formeln 3) bis 7) oder, nach den Arrhenius'schen Annahmen, die Formel 9), lehrt i aus dem Verhältniss zweier Leitfähigkeiten zu berechnen. Man bekommt so eine Vergleichung zwischen zwei auf ganz verschiedenen Grundlagen beruhenden Ermittelungen. Eine solche

[1]) Zu vergleichen Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 632, Zeile 5 v. u. und folgende, 1887.

Vergleichung hat zuerst Herr **Arrhenius** selbst ausgeführt und in ihren Ergebnissen in einer umfangreichen Tabelle niedergelegt [1]), und zwar auf Grund der Bestimmung von i aus Gefrierpunktserniedrigungen [Bd. 3, 1, S. 166, Formel 48)] und seiner Formel unter 9). In sehr vielen Fällen zeigte sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung der beiderseitig erhaltenen Zahlenwerthe. In anderen Fällen jedoch waren erhebliche Abweichungen unverkennbar. Die grösste Abweichung mit 2,46 — 1,75 = + 0,71 für i fand sich bei Kieselfluorwasserstoff (H_2SiF_6), demnächst bei Jodcadmium mit 0,94 — 1,56 = — 0,62, Cadmiumsulfat mit 0,75 — 1,35 = — 0,60, Jodsäure mit 1,30 — 1,73 = — 0,43, Zinksulfat mit 0,98 — 1,38 = — 0,40 u. s. f. Ueberhaupt betragen die Abweichungen unter 74 Vergleichungen in 24 Fällen zwischen 0,00 und 0,05, in 16 zwischen 0,06 und 0,10, in 15 zwischen 0,11 und 0,20, in 10 zwischen 0,21 und 0,30, in 6 zwischen 0,31 und 0,40. Der Rest vertheilt sich auf die schon erwähnten Fälle. Bei den Basen (13 an Zahl) beträgt die Summe der Abweichungen + 0,37 — 0,52 = — 0,15, im Durchschnitt also ± 0,07 und — 0,01; bei den Säuren (23 an Zahl) + 0,79 — 1,70 = — 0,91, im Durchschnitt also ± 0,11 und — 0,04; bei den Salzen (38 an Zahl) + 1,59 — 4,83 = — 3,24, im Durchschnitt also ± 0,17 und — 0,08. Hiernach ist im Durchschnitt der aus der Leitfähigkeit ermittelte Betrag für i grösser als der aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete, und zwar um etwa 0,07, während absolut die Abweichung etwa 0,13 beträgt. Namentlich die Sulfate der Salze zeigen grössere negative Abweichungen. Im Sinne: i aus Gefrierpunktserniedrigung berechnet weniger i aus Leitfähigkeit ermittelt, erhält man

K_2SO_4	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$
— 0,22	— 0,33	— 0,17	— 0,36	— 0,35	— 0,38	— 0,40	— 0,60

also insgesammt — 2,81 für nur 8 Salze, was im Durchschnitt — 0,37 ergiebt. Selbst für Schwefelsäure und schweflige Säure findet sich die Abweichung negativ mit — 0,13 bzw. — 0,25.

Die Nitrate der Salze ergaben durchschnittlich gleichfalls negative Abweichungen. Man hat für sie

KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	$AgNO_3$	$Ba(NO_3)_2$
— 0,14	— 0,00	— 0,04	— 0,26	+ 0,06

$Sr(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Cd(NO_3)_2$
0,00	— 0,21	— 0,06	— 0,12

insgesammt — 0,77 für 9 Salze, im Durchschnitt — 0,09.

Demgegenüber zeigen die Chloride wesentlich positive Abweichungen:

HCl	KCl	$NaCl$	$LiCl$	NH_4Cl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$HgCl_2$
+ 0,08	— 0,04	+ 0,08	+ 0,24	+ 0,04	+ 0,09	+ 0,26	+ 0,20	+ 0,24	+ 0,06

insgesammt + 1,25 auf 10 Elektrolyte, im Durchschnitt + 0,13.

---

[1]) l. c., S. 634.

Diese Regelmässigkeiten, zu denen noch andere, minder bedeutende beizubringen nicht schwer ist, können nicht zufällig sein und weisen eben darauf hin, dass die Arrhenius'sche Beziehung unter 9) nach den eigenen Zusammenstellungen des Entdeckers mindestens für ganze Gruppen von Elektrolyten nicht zutrifft [1]).

Die Ergebnisse späterer Untersuchungen halten sich im gleichen Rahmen wie die eben besprochenen, bald sind sie mit der Arrhenius'schen Formel in Einklang, bald zu ihr in Widerstreit.

Die Untersuchungen der Herren van't Hoff und Reicher [2]) bestätigen die obigen Befunde; für Chloride ergaben die Beobachtungen an Gefrierpunktserniedrigungen grössere Werthe für i als die an Leitfähigkeiten, für Sulfate (es ist allerdings nur eines untersucht, $MgSO_4$) kleinere. Nicht ganz damit in Einklang stehen die Untersuchungen von Herrn Harry C. Jones [3]), die ich vollständiger anführe, weil sie sich auf verschiedene Verdünnungen beziehen. i_g sind die Werthe von i aus Gefrierpunktserniedrigungen, i_λ die aus Leitfähigkeiten:

$10^{-3}\varphi$	NaCl		KCl		NH_4Cl	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ
1000	1,98	1,98	2,01	1,98	2,01	1,98
100	1,91	1,94	1,91	1,94	1,91	1,94
10	1,83	1,84	1,83	1,86	1,84	1,85

$10^{-3}\varphi$	$BaCl_2$		K_2SO_4		$MgSO_4$	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ
500	2,88	2,84	2,88	2,88	2,60	2,67
167	2,81	2,77	2,84	2,80	2,50	2,46
100	2,76	2,72	2,77	2,76	2,40	2,35
33	2,64	2,57	2,67	2,64	2,20	2,11
20	2,58	2,50	2,64	2,58	2,10	2,01
10	2,42	2,40	2,54	2,51	1,78	1,90

Für die einfachen Chloride herrscht bis zur Verdünnung $10^{-3}\varphi = 10$ fast vollständige Uebereinstimmung der Werthepaare i_g und i_λ, die geringen Abweichungen kommen gar nicht in Betracht. Für $BaCl_2$ ist $i_g > i_\lambda$ entsprechend dem früher ermittelten. Bei den Sulfaten jedoch findet sich durchschnittlich ebenfalls $i_g > i_\lambda$, während nach dem früheren $i_g < i_\lambda$ sein sollte.

Der gleiche Forscher hat noch weitere entsprechende Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse ich hier ebenfalls mittheile:

$10^{-3}\varphi$	HCl		HNO_3		KOH		NaOH		NH_4OH		H_3PO_4	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ
500	1,98	2,00	1,98	2,00	1,98	2,00	1,98	1,99	—	—	3,56	3,63
100	1,96	1,99	1,97	1,99	1,94	1,99	1,94	1,99	1,07	1,13	3,06	2,90
20	—	—	—	—	—	—	—	1,90	1,04	1,06	—	—
10	1,89	1,94	1,88	1,94	1,83	1,93	—	—	—	—	—	—

[1]) Zu vergleichen auch Westhofen, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 481, insbes. 510 ff. (1890). — [2]) Ibid. 3, 198 (1889). — [3]) Ibid. 12, 623 (1889).

$10^{-3}\varphi$	H_2SO_4		K_2CO_3		Na_2CO_3		$10^{-3}\varphi$	$C_2H_4O_2$		$C_4H_8O_4$	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ		i_g	i_λ	i_g	i_λ
333	2,72	2,80	2,93	2,84	2,93	2,83	250	1,08	1,06	1,18	1,12
200	2,68	2,71	2,92	2,77	2,92	2,72	50	1,06	1,03	1,16	1,06
20	2,21	2,25	2,55	2,44	2,46	2,30	10	1,02	1,01	1,06	1,03

Auch hier stimmen die Werthepaare vielfach ausgezeichnet überein, in einzelnen Fällen jedoch sind auch erhebliche Abweichungen zwischen den verschieden berechneten i vorhanden. Gegen die von Herrn Arrhenius angegebenen Zahlen findet vielfach sehr bedeutende Abweichung statt, so namentlich bei Phosphorsäure, für welche ich Herrn Arrhenius' Angaben, $i_g = 2{,}32$, $i_\lambda = 1{,}24$, mit den obigen gar nicht zu vereinigen weiss. Freilich ist bei Herrn Arrhenius der Grad der Verdünnung, für den die Zahlen gelten sollen, nicht mitgetheilt, nur dass sie für nicht allzu concentrirte Lösungen gelten, ist gesagt.

Aus den Zahlen des Herrn Jones sieht man übrigens, was ja zu erwarten stand, dass die Abweichungen zwischen i_g und i_λ mit wachsender Concentration zunimmt. Herr Arrhenius hat selbst auf die für die Gültigkeit seiner Gleichungen maassgebenden Bedingungen hingewiesen, welche auch nach ihm für concentrirtere Lösungen nicht erfüllt sein sollen. Es sind die gleichen, die man gegenwärtig als entscheidend ansieht und die im Früheren schon Erwähnung gefunden haben.

Herrn Abegg's Untersuchungen habe ich zum Theil bereits Bd. 2, S. 581 dargelegt. Hier kommen seine weiteren Ermittelungen in Betracht[1]). Für NaCl findet er in Verdünnungen von $10^{-3}\varphi = 400$ bis $10^{-3}\varphi = 10$ das $i_g > i_\lambda$. Für KCl dagegen gilt diese Beziehung nur bei höheren Verdünnungen bis zu etwa $10^{-3}\varphi = 20$; später kehrt sich das Verhältniss um, indem $i_g < i_\lambda$ wird. Bei K_2SO_4 fand sich bis herab zu $10^{-3}\varphi = 170$ das $i_g < i_\lambda$, dann trat bis $10^{-3}\varphi = 75$ fast völlige Gleichheit zwischen i_g und i_λ ein.

Nach Herrn Mejer Wildermann[2]) ist zwischen $10^{-3}\varphi = 120$ und $10^{-3}\varphi = 7$ für H_2SO_4 stets $i_g < i_\lambda$, bei $10^{-3}\varphi = 6$ etwa scheint ein Zeichenwechsel stattzufinden und $i_g > i_\lambda$ zu werden. Bei Chlorkalium war von $10^{-3}\varphi = 100$ bis $10^{-3}\varphi = 14$ das $i_g > i_\lambda$, ebenso bei Trichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure.

Um auch Herrn Jahn's[3]) Bestimmungen benutzen zu können, schicke ich folgende Bemerkung voraus. In Bd. 3, 1 ist als allgemeine Formel für die Gefrierpunktserniedrigung $\varDelta$ nicht zu concentrirter Lösungen nicht flüchtiger Stoffe abgeleitet:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 207 (1896). — [2]) Ibid. **15**, 337 (1894), insbesondere jedoch **19**, 233 (1896). — [3]) Ibid. **50**, 149 (1905).



10) $$\varDelta = \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta_0^2}{m_0 l_0} c'.$$

ϑ_0 ist die Gefriertemperatur des Lösungsmittels, m_0 dessen Moleculargewicht, l_0 dessen Schmelzwärme, c' bedeutet die Molecularconcentration des gelösten Stoffes (also des nichtdissociirten und aller Ionen), wie letzterer sich in der Lösung gerade befindet. Ist N_0 die Molekelnzahl des Lösungsmittels, N_{12} die des nicht ionisierten Theiles des Elektrolyts, N' die aller Ionen, so hat man

11) $$c' = \frac{N_{12} + N'}{N_0 + N_{12} + N'}.$$

Zugleich wird, wenn (N_{12}) die Molekelnzahl des (noch nicht ionisirten) Elektrolyts bedeutet, die man aufgelöst hat, und k wie bisher die Zahl Ionen, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt,

12) $$N_{12} = (N_{12}) - \frac{N'}{k},$$

somit

13) $$c' = \frac{(N_{12}) + N' - \frac{N'}{k}}{N_0 + (N_{12}) + N' - \frac{N'}{k}} = \frac{k(N_{12}) + N'(k-1)}{k[N_0 + (N_{12})] + N'(k-1)}.$$

Ist N_0 hinlänglich gross gegen (N_{12}) und N' (wegen genauerer Berechnung S. 714), so geht dieses über in

14) $$c' = \frac{(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N'}{N_0}.$$

Jahn bezieht die Molekelnzahlen auf Masseneinheit Lösungsmittel. An sich sollen sie Raumeinheit Lösung betreffen. Bei hohen Verdünnungen kommt dieses jedoch nicht sehr in Betracht. Er nennt N die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl von Salzmolekeln. Setzen wir also $N_0 = \frac{1000}{18} = 55{,}56$, so wäre $N = (N_{12})$. Sodann wird mit n_1 „die in derselben Wassermenge aufgelöste Anzahl von Grammionen" bezeichnet. Darunter ist jedoch trotz des Namens „Ionen" nicht die hier N' genannte Anzahl der Ionen selbst verstanden, sondern, für ein binäres Elektrolyt (mit $k = 2$), die Anzahl Molekeln des Elektrolyts, die in Ionen zerfallen sind. Denn es wird für ein binäres Elektrolyt

15) $$N + n_1 = \varDelta \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} 10^3$$

gesetzt, während es sonst für den gleichen Fall

16) $$N + \frac{N'}{2} = \varDelta \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} 10^3$$

heissen müsste.

Allgemein hat man

17) $$(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N' = \varDelta \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} 10^3,$$

und für wässerige Lösungen mit Herrn Jahn's Annahmen für die einzelnen Grössen:

$$J = 422 \times 10^5, \quad \overline{R} = 831{,}46 \times 10^5, \quad l_0 = 79{,}15 \text{ Grammcalorien}, \quad \vartheta = 273.$$

18) $$(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N = 0{,}539\,\varDelta.$$

Aus anderen Untersuchungen wird noch

$$l_0 = 79{,}87 \text{ mittlere Calorien}, \quad J = 418{,}6 \times 10^5$$

ermittelt und damit der Factor von $\varDelta$ zu 0,5395 berechnet. Angenommen ist zuletzt

19) $$(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N' = 0{,}5393\,\varDelta,$$

für ein binäres Elektrolyt also mit Jahn's Bezeichnungen

20) $$N + n_1 = 0{,}5393\,\varDelta.$$

Zu dieser Formel gehört dann die Arrhenius'sche Beziehung (mit $\alpha_\infty = 1$)

21) $$n_1 = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} N.$$

Aus eigenen Versuchen findet nun Jahn:

Lithiumchlorid		Natriumchlorid		Kaliumchlorid		Cäsiumchlorid		Natriumbromid		Kaliumbromid	
N	$\varDelta$	N	$\varDelta$	N	$\varDelta$	N	$\varDelta$	N	$\varDelta$	N	$\varDelta$
0,2938	1,0377	0,3010	1,0242	0,3386	1,1311	0,2079	0,6927	0,3053	1,0514	0,3040	1,0226
0,2544	0,8879	0,2528	0,8615	0,2586	0,8710	0,1566	0,5281	0,2527	0,8701	0,2534	0,8560
0,2038	0,7093	0,2011	0,6895	0,2008	0,6800	—	—	0,2027	0,7011	0,2028	0,6877
0,1508	0,5232	0,1505	0,5170	0,1505	0,5140	—	—	0,1539	0,5360	0,1526	0,5216
0,0973	0,3431	0,1004	0,3485	0,1002	0,3470	0,1041	0,3572	0,1015	0,3564	0,1018	0,3493
0,0746	0,2648	0,0758	0,2645	0,0758	0,2640	0,0772	0,2677	0,0791	0,2774	0,0764	0,2639
0,0505	0,1794	0,0504	0,1760	0,0504	0,1765	0,0518	0,1818	0,0538	0,1907	0,0509	0,1775
0,0377	0,1352	0,0380	0,1350	0,0378	0,1340	0,0354	0,1378	0,0381	0,1358	0,0383	0,1345
0,0250	0,0909	0,0252	0,0895	0,0253	0,0893	0,0256	0,0914	0,0254	0,0916	0,0254	0,0902

Sodann werden aus den Untersuchungen von F. Kohlrausch und Steinwehr für die Leitfähigkeit Formeln abgeleitet, nämlich:

Lithiumchlorid . . . . . $\lambda = 100{,}54 - 39{,}13\, N^{1/3}$
Natriumchlorid . . . . . $\lambda = 110{,}48 - 39{,}90\, N^{1/3}$
Kaliumchlorid . . . . . . $\lambda = 131{,}55 - 41{,}88\, N^{1/3}$
Cäsiumchlorid . . . . . . $\lambda = 135{,}47 - 47{,}26\, N^{1/3}$
Kaliumbromid . . . . . . $\lambda = 133{,}19 - 41{,}49\, N^{1/3}$

und $\lambda = \lambda_\infty$ wird angesetzt, wenn $N = 0{,}0001$ ist.

Hiernach ergiebt sich für die unterhalb des Absatzes der obigen Tabelle verzeichneten N:

Lithiumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Natriumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Kaliumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Cäsiumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Kaliumbromid $10^5 n_1$ aus		Abweichung
Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	
8185	8771	− 586	8530	8760	− 230	8679	8690	− 11	9101	8850	+ 251	8835	8660	+ 175
6392	6818	− 426	6560	6680	− 120	6664	6661	+ 3	6875	6718	+ 157	6735	6590	+ 145
4432	4622	− 190	4460	4460	0	4525	4476	+ 49	4715	4623	+ 93	4570	4486	+ 84
3359	3520	− 161	3410	3480	− 70	3431	3450	− 19	3588	3541	+ 47	3482	3423	+ 59
2272	2399	− 127	2300	2310	− 10	2342	2330	+ 12	2325	2369	− 44	2344	2323	+ 21

Man sieht, dass bei den beiden ersten Chloriden die Dissociation, berechnet aus der Leitfähigkeit, grösser ausfällt als aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Bei den beiden letzten Chloriden findet wesentlich das Umgekehrte statt. Bei Kaliumchlorid ist das Zeichen unentschieden. Indessen nehmen die Abweichungen mit steigender Verdünnung erheblich ab, und das Beispiel des Cäsiumchlorids zeigt, dass sie auch ihr Zeichen wechseln können. Im Uebrigen sind die Abweichungen im Allgemeinen doch recht erheblich und nur bei Kaliumchlorid als unwesentlich zu bezeichnen.

Für Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser erwähne ich vor Allem die Untersuchung des Herrn Walden[1]) in Schwefeldioxyd, wobei die besonderen Bestimmungen sich nicht auf Gefrierpunktserniedrigungen, sondern auf Siedepunktserhöhungen beziehen. In Betracht kommt die Formel 36_3), S. 159 des Bandes 3, 1 dieses Werkes, aus der sich mit solchen Siedepunktserhöhungen für den van't Hoff'schen Factor i ergiebt:

$$i = m_0' \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{(c_1')} \frac{J}{R} \frac{r}{\vartheta^2}.$$

Nach den Ermittelungen des Genannten ist für Schwefeldioxyd $\vartheta = \vartheta_1 = 263$, $r = 92{,}45$ Calorien. Die aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen $\vartheta_1 - \vartheta_2$ hiernach berechneten Werthe von i für verschiedene in SO_2 gelöste Salze sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 170 (1902).

Elektrolyt	$10^{-3}\varphi$				
	1	2	4	8	16
	i				
KJ	0,42	0,55	0,63	0,74	0,86
KCNS.	0,41	0,49	0,60	0,68	0,71
NaJ	—	0,57	—	—	—
NH_4J	0,41	0,53	0,64	0,71	0,82
NH_4CNS	0,29	0,40	—	—	—
RbJ	0,52	0,61	0,73	0,82	0,85
$N(CH_3)H_3Cl$	0,28	0,38	0,49	0,62	0,81
$N(CH_3)_2H_2Cl$	0,87	0,79	0,76	0,82	0,86
$N(CH_3)_3HCl$	1,12	1,00	0,99	0,96	0,96
$N(CH_3)_4Cl$	1,16	1,08	1,05	1,03	1,02
$N(CH_3)_4Br$	1,30	1,10	1,01	0,97	0,95
$N(CH_3)_4J$	1,26	1,20	1,16	1,16	1,23
$N(C_2H_5)H_3Cl$	0,43	0,50	0,62	0,68	0,71
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	0,70	0,69	0,70	0,76	0,78
$N(C_2H_5)_3HCl$	1,15	1,06	1,06	1,05	1,06
$N(C_2H_5)_4J$	1,61	1,39	1,27	1,17	1,11
$N(C_7H_7)H_3Cl$	0,44	0,51	0,59	0,72	0,80
$S(CH_3)_3J$	0,84	0,97	1,03	1,06	1,08

Herr Walden bemerkt, dass ein Blick auf diese Tabelle schon genüge, um darzuthun, dass die Arrhenius'sche Theorie hier im Allgemeinen keine Anwendung finden könne. Da nämlich bei allen Elektrolyten k positiv sein muss, wenn nicht die ganze Lehre der Ionenleitung werthlos werden soll, so müsste für sie $i \geqq 1$ sein. Die obige Tabelle aber enthält mindestens 12 Salze, bei denen $i < 1$ sich erweist und höchstens sechs Salze, die ein $i > 1$ besitzen. Also wird nicht einmal dem Sinne nach der Theorie entsprochen. Und dieses gilt ganz allgemein von der Theorie der Ionenleitung überhaupt, nicht bloss von der Arrhenius'schen Sonderformel 3) bezw. 9) für das Dissociationsverhältniss. Es müssen also bei den meisten Salzen im genannten Lösungsmittel neben dem Zerfall in Ionen sehr auffallende Polymerisirungen, Verbindungen von Molekeln zu Aggregaten hergehen, wodurch trotz der Vermehrung der Molekelnzahl durch den Zerfall in Ionen gleichwohl insgesammt ein Rückgang dieser Molekelnzahl erfolgt.

Aber selbst bei denjenigen Salzen, für die die Zahlen wenigstens qualitativ genügen, indem $i > 1$ sich ergiebt, zeigt sich quantitativ ein Mangel. Herr Walden führt zwei Beispiele an. Die beiden Jodide $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$ haben bei $10^{-3}\varphi = 8$ das $i = 1{,}18$ bezw. 1,17. Da für das gleiche $10^{-3}\varphi$ das λ sich zu 83,1 bezw. 90,2 ergab und $k = 2$ ist, müsste, um jene Beträge des i zu erreichen, das λ_∞ gegen 500 bezw. 540 betragen, „welches wenig wahrscheinlich sein

dürfte, wenn wir uns erinnern, dass die elektrische Leitfähigkeit derselben Salze bei $10^{-3}\varphi = 1024$ nur 157,3 und 154,7 ist". Und so verhält es sich übrigens mit den anderen Stoffen auch.

Indessen findet nach Herrn Walden wenigstens ein Parallelismus zwischen den Leitfähigkeiten und den aus Siedepunktserhöhungen ermittelten Werthen des van't Hoff'schen Factors statt, indem im Durchschnitt dem grösseren λ auch das grössere i entspricht. In der Zusammenstellung für 17 Salze, die Herr Walden für $10^{-3}\varphi = 8$ zwischen i und λ giebt, fallen aber gleichwohl nicht wenige aus der Reihe heraus.

Aus den Versuchen des Herrn Wölfer[1]) über Siedepunktserhöhungen von Lösungen in Aethylalkohol und den (S. 537) schon mitgetheilten des Herrn Völlmer über die Leitfähigkeit solcher Lösungen folgt:

Elektrolyt	Gew.-Proc.	α (Siedepunkt)	α (Leitfähigkeit)
LiCl	0,9	0,35	0,32
$KC_2H_3O_2$	1,07	0,18	0,27
KJ	0,78	0,29	0,49
$AgNO_3$	0,533	0,65	0,38
NaJ	2,14	0,27	0,45
NaJ	0,68	0,51	0,56
$NaC_2H_3O_2$	0,97	0,01	0,24

Auch hier also sind zwischen den beiden Berechnungsweisen grosse Abweichungen vorhanden. Doch besteht wenigstens in zwei Fällen Uebereinstimmung.

Aus seinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Ameisensäure findet Herr Zanninovich-Tessarin[2]) für NaCl:

Concentration	α (Gefrierpunktserniedrigung)	α (Leitfähigkeit)
1,526	0,63	0,49
2,467	0,66	0,57

Weiteres Material beizubringen, hat keinen Zweck; das aufgeführte genügt, den Schluss zu begründen, dass die Arrhenius'sche Dissociationsformel vielfach in Uebereinstimmung ist mit den van 't Hoff'schen Gleichungen für Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung u. s. f., vielfach aber auch durchaus nicht mit diesen in Einklang gebracht werden kann, selbst wo die Kohlrausch'sche Theorie volle Geltung hat. Ausserdem zeigt sich, dass das vorliegende Material trotz seiner Massenhaftigkeit doch sehr lückenhaft und voll Widersprüchen ist. Endlich darf man nicht vergessen, dass man nicht bloss bei der Arrhenius'schen Formel, sondern auch bei den van 't Hoff'schen Gleichungen

[1]) Dissertation. Halle 1894. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 257 (1896).

es nur mit **Näherungsbeziehungen** zu thun hat (vergl. Bd. 3, 1, S. 173 und diesen Band S. 662 ff.).

b) Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz; Theorie der Verdünnungsgleichungen.

Wir gehen zu einer anderen Beziehung über, die als das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bezeichnet wird. Die Literatur über dieses Gesetz ist so ausserordentlich angeschwollen, dass es kaum noch möglich ist, sich in ihr zurechtzufinden. Herr Ostwald hat seinem Gesetze sicher nicht die Bedeutung beigemessen, die ihm späterhin von übereifrigen Schülern zugeschrieben worden ist. Seine ursprüngliche Begründung ist folgende:

Wenn ein Gas sich in zwei Theile dissociirt und der Druck des nicht dissociirten Theiles p_{12}, der der beiden Dissociationsproducte p_1, p_2 ist, so gilt für constant bleibende Temperatur die Beziehung (Bd. 1 dieses Werkes, S. 236)

$$\frac{p_{12}}{p_1 p_2} = c, \tag{1}$$

wo c eine Constante bedeutet. Bei Ionisirung eines binären Gases mit gleichviel positiven Ionen wie negativen ist $p_1 = p_2$, somit

$$\frac{p_{12}}{p_1^2} = c. \tag{2}$$

Wir haben aber

$$p_{12} = \frac{N_{12}}{N_{12} + N_1 + N_2}\, p, \quad p_1 = \frac{N_1}{N_{12} + N_1 + N_2}\, p \tag{3}$$

und

$$p = (N_{12} + N_1 + N_2)\overline{R}\vartheta, \tag{4}$$

somit

$$\frac{N_{12}}{N_1 \,.\, N_1} = C, \tag{5}$$

wo C wiederum nur von der Temperatur abhängt. Hierin nun ist in unserem Falle

$$N_{12} = (N_{12})(1-\alpha), \quad N_1 = (N_{12}) - N_{12} = (N_{12})\alpha, \tag{6}$$

somit weiter

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = (N_{12})\, C, \tag{7}$$

und nach dem Arrhenius'schen Dissociationsgesetz unter Gleichung 7), S. 651

$$\frac{1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2} = (N_{12})\, C. \tag{8}$$

Multipliciren wir beiderseits mit φ und beachten, dass $(N_{12})\varphi$ nach der Definition der Verdünnungszahl hier gleich 1 ist, so wird

$$9)\qquad \frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}\varphi = C.$$

Diese Gleichung stellt das **Ostwald'sche Verdünnungsgesetz** für ein binäres Elektrolyt mit gleichwerthigen Ionen dar.

Wenn das Elektrolyt noch binär ist, aber nicht aus gleichwerthigen Ionen besteht, wie beispielsweise $BaCl_2$, bekommt man zunächst

$$10)\qquad \frac{N_{12}}{N_1 N_2} = C,$$

sodann wegen

$$N_1 \varepsilon_1 = N_2 \varepsilon_2$$

$$11)\qquad \frac{N_{12}}{N_1^2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} C.$$

Weiter ist wieder

$$N_{12} = (N_{12})(1-\alpha),$$

aber

$$12)\qquad N_1 + N_2 = k[(N_{12}) - N_{12}] = k(N_{12})\alpha = N_1\left(1+\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) = N_1 \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{\varepsilon_2},$$

somit

$$13)\qquad \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 (\varepsilon_1+\varepsilon_2)^{-2} k^2 (N_{12}) C,$$

und wegen $(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2)(N_{12}) = 2\eta = \frac{2}{\varphi}$ [S. 580, Formel 24)]

$$14)\qquad \frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}\varphi = 2\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 k^2}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)^2}\frac{C}{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2}.$$

Für ein und dasselbe Elektrolyt ist der Factor von C unter normalen Verhältnissen constant, also kann man bei der Gleichung 9) allgemein stehen bleiben und diese gilt allgemein, wenn ausser der Ionisirung nichts, was die Molekelnzahlen ändert, nebenhergeht, auch die Ionisirung immer in gleicher Weise geschieht und das Elektrolyt binär zerfällt.

Diese Beweisführung leidet an zwei Schwächen, die für eine richtige Würdigung des Gesetzes nicht übergangen werden dürfen:

1. Wird der Zustand des **freien** Elektrolyts in der Lösung nach der **van 't Hoff'schen** Hypothese dem eines Gases gleichgestellt. Ich

habe schon in den ersten Abschnitten von Bd. 3, 1 dieses Werkes dargethan, dass eine solche Gleichstellung im Grunde nur für osmotische Zustände des Elektrolyts einen Sinn hat, für freie Elektrolyte aber bedeutungslos wird. Ich wüsste nicht, dass jemand bei einer freien Lösung einen osmotischen Druck nachgewiesen hätte.

2. Es ist eine thermische Dissociation einer solchen durch Lösung einfach gleichgesetzt. Dadurch ist der Einfluss des Lösungsmittels ganz herausgefallen und eigentlich müsste für das gleiche Elektrolyt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in allen Lösungsmitteln die Grösse C den gleichen Werth haben, d. h. die Dissociation immer die gleiche sein.

Diese beiden Mängel gelten bis zur Gleichung für α. Die Beziehung für $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ leidet noch

3. an dem weiteren Mangel, dass eben das Arrhenius'sche Dissociationsgesetz eingeführt ist, welches, wie wir wissen, in sehr vielen Fällen versagen soll.

Dem Mangel unter 2. hat man bald abzuhelfen gewusst, indem man auf die Dissociationstheorie der Lösungen selbst zurückging, also den Umweg über die thermische Dissociation der Gase vermied. Ich will die Entwickelungen auf breitere Basis stellen, um zu genaueren und umfassenderen Formeln zu gelangen und auch besondere Verhältnisse in die Betrachtung einbeziehen zu können, da trotz der so vielen Mitarbeiter auf diesem Gebiete noch so auffallend wenig über das hinaus geleistet ist, was Herr Ostwald selbst gefunden hat.

An sich ist das Ostwald'sche Gesetz, wie vom Entdecker schon erkannt, nichts weiter als eine Gleichgewichtsbedingung für Dissociation (und Association). Jede Formel der Dissociationsstatik giebt ein Ostwald'sches Gesetz. Und so sind so viele solche Ostwald'sche Gesetze vorhanden, als solche Formeln bekannt sind oder abgeleitet werden können. Das als solches bezeichnete Ostwald'sche Gesetz ist nur ein einzelnes unter der Menge Ostwald'scher Gesetze, und sogar eines, das nur sehr beschränkten Werth hat und auch nicht genau ist, wie wir sogleich sehen werden.

Wir wollen zunächst, wie Herr Ostwald es that, vom Lösungsmittel selbst absehen, also die Dissociation des Elektrolyts als Selbstdissociation behandeln. Die Formeln werden dann zutreffen für reine Elektrolyte als solche, wie Wasser, Ammoniak, Schwefeldioxyd u. s. f. Es kommt die in Bd. 3, 1 dieses Werkes, S. 57 ff. dargelegte Theorie in Betracht. Sind c_{12}, c_1, c_2 die Molekelnconcentrationen des unzersetzten Theiles des Elektrolyts und der beiden Ionen, so haben wir im Gleichgewicht

$$15)\qquad c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} = K,$$

falls n_1, n_2 die Zahl positiver bezw. negativer Ionen ist, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt, K wird gewöhnlich als nur von Temperatur und Druck, nicht von den c abhängig angesehen. Zugleich ist

16) $$c_{12} = \frac{N_{12}}{N_{12} + N_1 + N_2}, \quad c_1 = \frac{N_1}{N_{12} + N_1 + N_2},$$
$$c_2 = \frac{N_2}{N_{12} + N_1 + N_2},$$

somit wegen

17) $$N_1 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_1, \quad N_2 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_2,$$
$$\frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})} = \alpha, \quad n_1 + n_2 = k, \quad n_1\,\varepsilon_1 = n_2\,\varepsilon_2$$

18) $$c_{12} = \frac{1 - \alpha}{1 + (k-1)\,\alpha}, \quad c_1 = \frac{n_1\,\alpha}{1 + (k-1)\,\alpha}, \quad c_2 = \frac{n_2\,\alpha}{1 + (k-1)\,\alpha},$$

wodurch die Gleichgewichtsgleichung unter 15) übergeht in

19) $$\frac{n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, \alpha^k}{1 - \alpha}\,[1 + (k-1)\,\alpha]^{-k+1} = K,$$

oder auch

20) $$\frac{n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, \alpha^k}{1 - \alpha}\, i^{-k+1} = K.$$

Für binäre ein- und einwerthige reine Elektrolyte wird hieraus

21) $$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2}\, i = \frac{1}{K} = L,$$

und mit Einführung des Arrhenius'schen Gesetzes

22) $$\frac{1 - \dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}\left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right) = \frac{1}{K} = L.$$

Schon diese Gleichung entspricht nicht dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz, eine Verdünnungsgrösse ist in ihr gar nicht vorhanden. Sie ist aber durchaus eine Folge der Dissociationslehre. Sie stellt $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ als abhängig nur von Druck und Temperatur dar, da ja bei einem reinen Elektrolyt von einem Einfluss der Verdünnung als solcher überhaupt nicht gesprochen werden kann. Und so ist auch die Formel bei reinen Elektrolyten aufzufassen. Sie giebt für ein- und einwerthige reine Elektrolyte

23) $$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = L, \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{1}{\sqrt{1 + L}}.$$

Aber leider ist L als Function der Temperatur nicht bekannt.

Gehen wir nun über zu dem uns eigentlich interessirenden Fall eines in einem Lösungsmittel dissociirten Elektrolyts, so bleibt die Gleichgewichtsbedingung unter 15) an sich bestehen. Wenden wir aber den Index 0 auf das Lösungsmittel, die anderen Indices wie bisher auf das Elektrolyt und seine Ionen an, so haben wir nunmehr

$$24)\quad \begin{cases} c_0 = \dfrac{N_0}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, & c_{12} = \dfrac{N_{12}}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, \\ c_1 = \dfrac{N_1}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, & c_2 = \dfrac{N_2}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, \end{cases}$$

und da die Beziehungen unter 17) alle auch hier gelten, wird

$$25)\quad \begin{cases} c_0 = \dfrac{N_0}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, & c_{12} = \dfrac{(N_{12})(1-\alpha)}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, \\ c_1 = \dfrac{(N_{12})\, n_1\, \alpha}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, & c_2 = \dfrac{(N_{12})\, n_2\, \alpha}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, \end{cases}$$

somit

$$26_1)\quad (N_{12})^{k-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \frac{\alpha^k}{1-\alpha} [N_0 + (N_{12})(1 + (k-1)\alpha)]^{-k+1} = K,$$

oder

$$26_2)\quad \left(\frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})}\right)^{k-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \frac{\alpha^k}{1-\alpha} \left(1 + \frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})}(k-1)\alpha\right)^{-k+1} = K.$$

Die Grösse

$$27)\quad \frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})} = (c_{12})$$

ist die Molekelnconcentration des unzersetzt gedachten Elektrolyts in der Lösung, somit wird

$$28)\quad \frac{1-\alpha}{\alpha^k}[1 + (k-1)(c_{12})\alpha]^{k-1} = \frac{(c_{12})^{k-1}}{K} n_1^{n_1} n_2^{n_2} = (c_{12})^{k-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2} L.$$

Für binäre ein- und einwerthige Elektrolyte folgt

$$29)\quad \frac{1-\alpha}{\alpha^2}[1 + (c_{12})\alpha] = (c_{12}) L,$$

und mit der Arrhenius'schen Beziehung

$$30)\quad \frac{1 - \dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2} \left(1 + (c_{12}) \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right) = (c_{12}) L.$$

Diese Gleichung also ist es, die nach der Dissociationslehre an die Stelle des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes für binäre Elektrolyte in Lösung zu treten hätte. Sie gilt formal allgemein für alle Concentrationen und für alle Elektrolyte, deren Molekeln in zwei Gruppen zerfallen, ob diese Gruppen einwerthig oder vielwerthig sind, wenn nur jede von

ihnen als solche geschlossen auftritt (z. B. auch für $BaCl_2$, wenn die Ionen sind $Ba^{\cdot\cdot}$ und Cl_2'', nicht $Ba^{\cdot\cdot}$ und Cl', Cl').

Weiter haben wir für chemisch binäre Elektrolyte, die zerfallen in ein und zwei Gruppen:

$$31)\qquad \frac{1-\alpha}{\alpha^3}[1+2(c_{12})\alpha]^2 = 4(c_{12})^2 L,$$

$$\frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^3}\left(1+2(c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 = 4(c_{12})^2 L,$$

in ein und drei Gruppen:

$$32)\qquad \frac{1-\alpha}{\alpha^4}[1+3(c_{12})\alpha]^3 = 27(c_{12})^3 L,$$

$$\frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^4}\left(1+3(c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^3 = 27(c_{12})^3 L,$$

in zwei und zwei Gruppen:

$$33)\qquad \frac{1-\alpha}{\alpha^4}[1+3(c_{12})\alpha]^3 = 16(c_{12})^3 L,$$

$$\frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^4}\left(1+3(c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 = 16(c_{12})^3 L,$$

u. s. f. immer entsprechend der allgemeinen Beziehung unter 28). Die Gleichungen für α müssen ausnahmslos gelten, sofern die Grundlagen der Dissociationslehre überhaupt zutreffen. Die Gleichungen für $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ haben das gleiche Geltungsbereich wie die Arrhenius'sche Beziehung $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$; wo diese versagt, werden auch jene nicht bestehen.

Nur wenn (c_{12}) sehr klein ist, es sich also um Lösungen in äusserster Verdünnung handelt, kann man für ein- und einwerthige Elektrolyte statt der genauen Gleichung 29) das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz anwenden. Aber dazu besteht gar kein Zwang, denn die Benutzung der genauen Gleichung ist nicht schwieriger als die der Ostwald'schen Beziehung und jene muss für starke Elektrolyte so gut gelten wie für schwache, während diese bekanntlich nur für schwache Elektrolyte befriedigt.

Im Uebrigen ist zu beachten, wie verschieden die Gleichungen sind nach der Art des Zerfalles des Elektrolyts. Ihr Grad entspricht der

Zahl Molekeln, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt. Und es ist gar nicht daran zu denken, eine einzige Gleichung für Elektrolyte beliebiger Constitution anzuwenden. Es gehört eine Classe von Gleichungen für Elektrolyte vom Typus $NaCl$, $MgSO_4$ u. s. f., eine andere Classe für solche vom Typus $BaCl_2$ u. s. f.

Zerlegt sich das Elektrolyt nicht in zwei Molekelnarten, sondern allgemein in $\mathfrak{a}$, so hat man zunächst

$$34)\qquad c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}\, c_3^{n_3} \ldots c_{\mathfrak{a}}^{n_{\mathfrak{a}}} = K$$

und die Gleichung 28) erweitert sich zu

$$35)\qquad n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, n_3^{n_3} \ldots n_{\mathfrak{a}}^{n_{\mathfrak{a}}} \frac{(c_{12})^{k-1}}{[1+(c_{12})(k-1)\alpha]^{k-1}} \frac{\alpha^k}{1-\alpha} = K,$$

woselbst

$$36)\qquad k = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_{\mathfrak{a}}$$

ist.

Wenn die Art der Dissociation von der Verdünnung nicht abhängt, kann man die Grösse $n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, n_3^{n_3} \ldots n_{\mathfrak{a}}^{n_{\mathfrak{a}}}$ mit K vereinigen und hat

$$37)\qquad \frac{1-\alpha}{\alpha^k}[1+(c_{12})(k-1)\alpha]^{k-1} = (c_{12})^{k-1} L'.$$

Der allgemeine Fall bietet dann nichts neues.

Wir wollen nunmehr Polymerisirungen einbeziehen.

Zunächst mögen sich die Molekeln eines Elektrolyts zersetzen, zugleich aber sollen sich die Ionen vollständig polymerisiren, indem von der einen Art ν_1, von der zweiten Art ν_2, von der dritten Art ν_3 u. s. f. zu Untergruppen zusammentreten, wie vielleicht bei Dissociation von HCl u. a. geschieht. Wir haben dann $n_1, n_2, n_3, \ldots, n_{\mathfrak{a}}$ zu ersetzen durch $\frac{n_1}{\nu_1}, \frac{n_2}{\nu_2}, \frac{n_3}{\nu_3}, \ldots, \frac{n_{\mathfrak{a}}}{\nu_{\mathfrak{a}}}$ und k durch

$$38)\qquad k = \frac{n_1}{\nu_1} + \frac{n_2}{\nu_2} + \frac{n_3}{\nu_3} + \cdots + \frac{n_{\mathfrak{a}}}{\nu_{\mathfrak{a}}}.$$

Die Gleichung 35) aber bleibt in der Form erhalten, nämlich

$$39)\quad \left(\frac{n_1}{\nu_1}\right)^{\frac{n_1}{\nu_1}} \left(\frac{n_2}{\nu_2}\right)^{\frac{n_2}{\nu_2}} \left(\frac{n_3}{\nu_3}\right)^{\frac{n_3}{\nu_3}} \cdots \left(\frac{n_{\mathfrak{a}}}{\nu_{\mathfrak{a}}}\right)^{\frac{n_{\mathfrak{a}}}{\nu_{\mathfrak{a}}}} \frac{(c_{12})^{k-1}}{[1+(c_{12})(k-1)\alpha]^{k-1}} \frac{\alpha^k}{1-\alpha} = K.$$

Sei z. B. das Elektrolyt binär, jede Molekel zerfalle in zwei Ionen. Zwei Ionen einer Art, z. B. der ersten, mögen sich zu einem Doppelion vereinigen. Wir haben dann

$$\frac{n_1}{\nu_1} = \frac{1}{2}, \quad n_2 = 1, \quad k = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2}$$

und die Gleichung 39) ergiebt

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha}=\left(\frac{1+(c_{12})\frac{\alpha}{2}}{(c_{12})}\right)^{1/2}K, \tag{40}$$

und für unendliche Verdünnung φ

$$\frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha}=\sqrt{\varphi}\,K'. \tag{41}$$

Das ist die bekannte und noch zu discutirende van't Hoff'sche Gleichung, welche an Stelle der Ostwald'schen behauptet worden ist. Sie würde stattfinden, wenn z. B. KCl sich zersetzte in $K^{\cdot}$ und Cl', zugleich aber entweder zwei Kalium- oder zwei Chlorionen zu einer Molekel zusammentreten, nach dem Schema $KCl + KCl \longrightarrow K^{\cdot} + K^{\cdot} + Cl' + Cl' \longrightarrow K_2^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$ oder $\longrightarrow K^{\cdot} + K^{\cdot} + Cl_2''$.

Erfahren in einem binären Elektrolyt beide Ionenarten Polymerisirung, indem z. B. die Ionen zu je zweien sich vereinigen, etwa nach dem Schema $HCl + HCl \longrightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + Cl' + Cl' \longrightarrow H_2^{\cdot\cdot} + C_2''$, so wird

$$\frac{n_1}{\nu_1}=\frac{1}{2},\quad \frac{n_2}{\nu_2}=\frac{1}{2},\quad k=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1.$$

Die Gleichung 39) ergiebt dann als Ostwald'sche Beziehung

$$\frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{1-\alpha}=K. \tag{42}$$

In diesem Falle ist also die Dissociation von der Verdünnung überhaupt nicht abhängig und nur durch Druck und Temperatur bestimmt, wie die Dissociation reiner Elektrolyte und die thermische Dissociation der Gase. Es findet dann übrigens eine Vermehrung der Molekelnzahl in der Lösung nicht statt, die Atome gruppiren sich nur anders.

Allgemein hätten wir für binäre Elektrolyte

$$\frac{\alpha^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}}}{1-\alpha}=\left(\frac{n_1}{\nu_1}\right)^{-\frac{n_1}{\nu_1}}\left(\frac{n_2}{\nu_2}\right)^{-\frac{n_2}{\nu_2}} \left(\frac{1+\left(\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1\right)(c_{12})\,\alpha}{(c_{12})}\right)^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1}K \tag{43}$$

und für hinreichend verdünnte Lösungen

$$\frac{\alpha^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}}}{1-\alpha}=\left(\frac{n_1}{\nu_1}\right)^{-\frac{n_1}{\nu_1}}\left(\frac{n_2}{\nu_2}\right)^{-\frac{n_2}{\nu_2}}\varphi^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1}K' \tag{44}$$

und, falls n und ν mit der Verdünnung sich nicht ändern, noch einfacher

45) $$\frac{\alpha^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}}}{1-\alpha} = \varphi^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1} K'',$$

woselbst K'' als nur von Temperatur und Druck abhängig angesehen wird.

Gehen wir nochmals auf die Hauptgleichung für diesen Fall unter 39) zurück. Wir setzen darin

46) $$\begin{cases} \nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots \nu_\alpha = \nu, \\ \frac{\nu}{\nu_1} n_1 = n_1', \ \frac{\nu}{\nu_2} n_2 = n_2', \ \frac{\nu}{\nu_3} n_3 = n_3', \dots, \frac{\nu}{\nu_\alpha} n_\alpha = n_\alpha', \\ n_1' + n_2' + n_3' + \dots + n_\alpha' = k' \end{cases}$$

und erhalten die sehr bemerkenswerthe Form

47) $$(n_1')^{n_1'} (n_2')^{n_2'} \dots (n_\alpha')^{n_\alpha'} \frac{\alpha^{k'}}{(1-\alpha)^\nu} \left(\frac{\frac{(c_{12})}{\nu}}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha} \right)^{k'-\nu} = \nu^\nu K^\nu,$$

von der wir später noch zu sprechen haben werden.

Zugleich ist

48) $$N_1 = [(N_{12}) - N_{12}] \frac{n_1'}{\nu}, \quad N_2 = [(N_{12}) - N_{12}] \frac{n_2'}{\nu}, \dots,$$
$$N_\alpha = [(N_{12}) - N_{12}] \frac{n_\alpha'}{\nu},$$

oder mit

$$\frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})} = \alpha,$$

49) $$N_1 = \alpha \frac{(N_{12})}{\nu} n_1', \quad N_2 = \alpha \frac{(N_{12})}{\nu} n_2', \dots, \quad N_\alpha = \alpha \frac{(N_{12})}{\nu} n_\alpha',$$
$$N_{12} = (N_{12})(1-\alpha)$$

und

50) $$c_{12} = \nu \frac{(1-\alpha)\frac{(c_{12})}{\nu}}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha}, \quad c_1 = \frac{\alpha \frac{(c_{12})}{\nu} n_1'}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha},$$

$$c_2 = \frac{\alpha \frac{(c_{12})}{\nu} n_2'}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha}, \dots$$

Die Dissociationsgleichung aber, aus der sich die Gleichung unter 47) ebenfalls und unmittelbar ergiebt, hat dann die Form

51) $$c_{12}^{-\nu} c_1^{n'_1} c_2^{n'_2} \dots c_\alpha^{n'_\alpha} = K^\nu,$$

als wenn vom Elektrolyt ν Molekeln zusammentreten, die thatsächlichen Ionen zu liefern.

Die Gleichungen gelten, wenn entweder die betreffende Ionenart vollständig polymerisirt (bezw. nicht polymerisirt) ist oder wenn eine und dieselbe Molekel des Elektrolyts von der einen oder anderen Ionenart sowohl polymerisirte als nicht polymerisirte abzuscheiden vermag, denn im letzteren Falle sind die polymerisirten Ionen den entsprechenden nicht polymerisirten gegenüber wie besondere mit diesen nicht zusammenhängende Ionen zu behandeln, wie ja in der That $H_2^{\cdot\cdot}$ dem Wesen nach von $H^{\cdot}$ verschieden ist.

Entwickelt eine Molekel des Elektrolyts von einer Ionenart nur polymerisirte oder nur nicht polymerisirte und tritt die Polymerisirung oder Depolymerisirung nachträglich und nur theilweise ein, so dass auch jetzt polymerisirte und nicht polymerisirte zugleich aber in Abhängigkeit von einander vorhanden sind, so bedarf die Aufgabe einer besonderen Behandlung. Der Einfachheit halber beziehen wir uns auf ein binäres Elektrolyt. N_1, N_2 seien die Molekelnzahlen für die nicht polymerisirten, N_3, N_4 die für die polymerisirten, die Polymerisirungszahlen seien ν_3, ν_4. Dann haben wir, wenn eine Molekel des Elektrolyts zerfällt in n_1, n_2, nicht polymerisirte Ionen beider Arten

52) $\nu_3 N_3 + N_1 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_1, \quad \nu_4 N_4 + N_2 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_2.$

Nun lautet die Gleichgewichtsbedingung [Bd. 3, 1, S. 82, Formel 79_2)]

53) $$\overline{R}(\log c_0 - \varphi_0)\,\delta N_0 + (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12} + (\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)\,\delta N_1 + (\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)\,\delta N_2 + (\overline{R}\log c_3 - \varphi_3)\,\delta N_3 + (\overline{R}\log c_4 - \varphi_4)\,\delta N_4 = 0,$$

also da

54) $\nu_3\,\delta N_3 + \delta N_1 = -n_1\,\delta N_{12}, \quad \nu_4\,\delta N_4 + \delta N_2 = -n_2\,\delta N_{12}$

ist,

55) $$\overline{R}(\log c_0 - \varphi_0)\,\delta N_0 + [\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12} - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)]\,\delta N_{12} + [\overline{R}\log c_3 - \varphi_3 - \nu_3(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)]\,\delta N_3 + [R\log c_4 - \varphi_4 - \nu_4(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)]\,\delta N_4 = 0.$$

Wir haben noch

56) $$m_0\,\delta N_0 + m_1\,\delta N_1 + m_2\,\delta N_2 + \nu_3 m_1\,\delta N_3 + \nu_4 m_2\,\delta N_4 + (n_1 m_1 + n_2 m_2)\,\delta N_{12} = 0,$$

woraus sich ergiebt $\delta N_0 = 0$.

Sind nun δN_{12}, δN_3, δN_4 von einander völlig unabhängig, so dass die Polymerisationen weder eine durch die andere noch jede von ihnen durch die Dissociation bestimmt sind, so erhält man die drei Gleichgewichtsbedingungen

57) $$\overline{R}(\log c_{12} - n_1 \log c_1 - n_2 \log c_2) = \varphi_{12} - n_1\varphi_1 - n_2\varphi_2,$$

58) $$\overline{R}(\log c_3 - \nu_3 \log c_1) = \varphi_3 - \nu_3 \varphi_1,$$

59) $$\overline{R}(\log c_4 - \nu_4 \log c_2) = \varphi_4 - \nu_4 \varphi_2,$$

deren Bedeutung klar ist. Sie ergeben dann

60_1) $$c_{12}^{-1} c_1^{n_1} c_2^{n_2} = K_{12},$$

61) $$c_3^{-1} c_1^{\nu_3} = K_3,$$

62) $$c_4^{-1} c_2^{\nu_4} = K_4.$$

Dazu gehört noch gemäss Gleichung 52) die Beziehung

63) $$\frac{1}{n_1}(\nu_3 c_3 + c_1) = \frac{1}{n_2}(\nu_4 c_4 + c_2),$$

woraus nach 61) und 62) folgen würde

64) $$n_2 c_1 \left(\frac{\nu_3}{K_3} c_1^{\nu_3 - 1} + 1\right) = n_1 c_2 \left(\frac{\nu_4}{K_4} c_2^{\nu_4 - 1} + 1\right),$$

oder

65) $$n_2 c_3 \left(\nu_3 + c_3^{\frac{1-\nu_3}{\nu_3}} K_3^{\frac{1}{\nu_3}}\right) = n_1 c_4 \left(\nu_4 + c_4^{\frac{1-\nu_4}{\nu_4}} K_4^{\frac{1}{\nu_4}}\right).$$

Bei vollständiger Nichtpolymerisirung ist die erste Gleichung, 60), die einzige Beziehung. Schreiben wir sie mit Hülfe der Gleichungen 61), 62) in der Form

60_2) $$c_{12}^{-1} c_3^{\frac{n_1}{\nu_3}} c_4^{\frac{n_2}{\nu_4}} = K_{12} K_3^{-\frac{n_1}{\nu_3}} K_4^{-\frac{n_2}{\nu_4}} = K_{34},$$

so besteht sie bei vollständiger Polymerisirung gleichfalls allein. Das sind also schon bekannte Fälle.

Noch beachte man, dass die drei Gleichungen zusammen auch geben

66) $$(c_{12} c_3 c_4)^{-1} c_1^{n_1 + \nu_3} c_2^{n_2 + \nu_4} = K_{12} K_3 K_4 = \overline{K},$$

als wenn ein Elektrolyt von der Concentration $c_{12} c_3 c_4$ bestände, dessen jede Molekel in $n_1 + \nu_3$ bezw. $n_2 + \nu_4$ Ionen zerfiele. Aus je zweien von den Gleichungen folgt noch

67) $$(c_{12} c_3)^{-1} c_1^{n_1 + \nu_3} c_2^{n_2} = K_{12} K_3, \quad (c_{12} c_4)^{-1} c_1^{n_1} c_2^{n_2 + \nu_4} = K_{12} K_4,$$
$$(c_3 c_4)^{-1} c_1^{\nu_3} c_2^{\nu_4} = K_3 K_4,$$

Beziehungen, die entsprechend zu deuten sind.

Wir haben weiter

68) $$N_{12} = (N_{12})(1 - \alpha), \quad N_1 + \nu_3 N_3 = (N_{12}) \alpha n_1,$$
$$N_2 + \nu_4 N_4 = (N_{12}) \alpha n_2,$$

also

69) $$c_{12} = \frac{(N_{12})(1 - \alpha)}{N}, \quad c_1 = \frac{(N_{12}) n_1 \alpha - \nu_3 N_3}{N},$$
$$c_2 = \frac{(N_{12}) n_2 \alpha - \nu_4 N_4}{N}, \quad c_3 = \frac{N_3}{N}, \quad c_4 = \frac{N_4}{N}$$

70) $$N = N_0 + (N_{12})[1 + (n_1 + n_2 - 1)\alpha] + (1 - \nu_3) N_3 + (1 - \nu_4) N_4.$$

Diese Gleichungen lehren schon, dass man allgemein bequeme Ausdrücke für die Dissociation aus den Formeln 60) bis 65) nicht zu erlangen vermag, da die Grössen N_3 und N_4 sich nicht eliminiren lassen. Es giebt also hier keine entwickelte Ostwald'sche Gleichung, nicht einmal für stark verdünnte Lösungen. In diesem letzteren Falle erscheinen zwar, da dann $N = N_0$ gesetzt werden darf, N_3 und N_4 getrennt, aber für jede dieser Grössen ist die Gleichung mindestens vom dritten Grade.

Wir wollen ferner annehmen, dass N_1 und N_2 allerdings von der Dissociation abhängen und setzen

71) $$N_1 = (N_{12})\,\alpha\, n_1 \beta_1, \quad N_2 = (N_{12})\,\alpha\, n_2 \beta_2,$$

dann muss auch sein

72) $$N_3 = \frac{1}{\nu_3}(N_{12})\,\alpha\, n_1 (1-\beta_1), \quad N_4 = \frac{1}{\nu_4}(N_{12})\,\alpha\, n_2 (1-\beta_2);$$

73) $$\delta N_1 = -n_1 \beta_1 \,\delta N_{12}, \quad \delta N_2 = -n_2 \beta_2 \,\delta N_{12},$$
$$\nu_3 \,\delta N_3 = -n_1 (1-\beta_1)\,\delta N_{12}, \quad \nu_4 \,\delta N_4 = -n_2 (1-\beta_2)\,\delta N_{12},$$

indem zugleich angenommen ist, dass die β nicht von Concentration und Dissociation abhängig sind. Es giebt nur eine Gleichgewichtsbedingung, und diese lautet

74) $$c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1 \beta_1}\, c_2^{n_2 \beta_2}\, c_3^{\frac{1}{\nu_3} n_1 (1-\beta_1)}\, c_4^{\frac{1}{\nu_4} n_2 (1-\beta_2)} = K.$$

Da wir ferner haben

75) $$N = N_0 + N_{12} + N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_0 + (N_{12})$$
$$\left[1 - \alpha + \alpha\left(n_1\beta_1 + n_2\beta_2 + \frac{n_1}{\nu_3}(1-\beta_1) + \frac{n_2}{\nu_4}(1-\beta_2)\right)\right],$$

so ist wieder eine entwickelte Ostwald'sche Gleichung vorhanden, genau von der Form der allgemeinen Gleichung unter 35), in der nur zu ersetzen sind n_1, n_2, n_3, n_4 durch

76) $$n_1' = n_1\beta_1, \quad n_2' = n_2\beta_2, \quad n_3' = \frac{n_1}{\nu_3}(1-\beta_1), \quad n_4' = \frac{n_2}{\nu_4}(1-\beta_2)$$

und für k kommt

77) $$k' = n_1\beta_1 + n_2\beta_2 + \frac{n_1}{\nu_3}(1-\beta_1) + \frac{n_2}{\nu_4}(1-\beta_2).$$

Sei z. B. $n_1 = n_2 = 1$, das Elektrolyt also ein- und einwerthig, ferner $\nu_3 = 2$, $\beta_1 = {}^1/_2$, $\beta_2 = 1$, so dass nur eine Ionenart sich polymerisirt und von dieser eine Hälfte unpolymerisirt bleibt, in der anderen Hälfte je zwei Molekeln sich zu einer Molekel vereinen (etwa nach dem Schema $KCl = \frac{1}{2}K^{\cdot} + \frac{1}{4}K_2^{\cdot\cdot} + Cl'$), so haben wir als Ostwald'sche Gleichung

78) $$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{4}\right)^{1/4}\frac{\alpha^{7/4}}{1-\alpha} = K\left(\frac{1 + \frac{3}{4}(c_{12})\,\alpha}{(c_{12})}\right)^{3/4}$$

und für unendliche Verdünnung

79) $$\frac{\alpha^{7/4}}{1-\alpha} = \varphi^{3/4} K' \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \varphi K' \left(\frac{\alpha}{\varphi}\right)^{1/4}.$$

Der Factor $\left(\frac{\alpha}{\varphi}\right)^{1/4}$ stellt die Abweichung von dem gewöhnlichen Ostwald'schen Gesetze dar. Uebrigens sieht man, dass $k' < n_1 + n_2$ ist, weil die β echte Brüche und die ν grösser als 1 sein müssen. Also wird der Exponent von φ immer kleiner sein als 1, wenn Polymerisation der Ionen stattfindet, als wenn solche nicht vorhanden ist. Es ist bekannt, und wird noch genauer dargethan werden, dass die Erfahrung in der Ostwald'schen Gleichung den Exponenten von φ (nämlich 1) immer zu hoch fand.

Werden beide Ionenarten je zur Hälfte zweifach polymerisirt (etwa $HCl = {}^1/_2 H^{\cdot} + {}^1/_4 H_2^{\cdot\cdot} + {}^1/_2 Cl' + {}^1/_4 Cl_2''$), so lautet die Ostwald'sche Gleichung

80) $$\frac{1}{4}\,\frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha} = K\left(\frac{1+\frac{1}{2}(c_{12})\,\alpha}{(c_{12})}\right)^{1/2},$$

also wie die van 't Hoff'sche, die für den Fall galt, dass eine Ionenart vollständig zweifach polymerisirt wird, die andere unverändert bleibt. In der That ist die Molekelnzahl für beide Fälle die gleiche.

Ueberhaupt sinkt die Abhängigkeit von der Verdünnung, je weiter die Polymerisation der Ionen fortschreitet. Wenn die Polymerisation die Vermehrung der Molekeln durch die Dissociation aufhebt, ist, wie wir wissen, unter Umständen eine Abhängigkeit der Dissociation von der Verdünnung überhaupt nicht vorhanden. Wir haben als Bedingung dafür allgemein

81) $$\frac{n_1}{\nu_1} + \frac{n_2}{\nu_2} + \frac{n_3}{\nu_3} + \cdots + \frac{n_a}{\nu_a} = 1,$$

eine Gleichung, die durch die verschiedensten Werthe der n und ν erfüllt werden kann, aber erfordert, dass keines der ν kleiner ist als das zugehörige n, dass also durch Polymerisation mehr Molekeln eines Ion vereinigt werden als durch Zerfall einer Molekel des Elektrolyts von diesem Ion entstehen. Ist gar

82) $$\frac{n_1}{\nu_1} + \frac{n_2}{\nu_2} + \frac{n_3}{\nu_3} + \cdots + \frac{n_a}{\nu_a} < 1,$$

so wird das Verhältniss der Verdünnung zur Dissociation gerade das Umgekehrte, wie die besondere Ostwald'sche Gleichung festsetzt, es nimmt die Dissociation mit steigender Verdünnung ab. Bei einem ein- und einwerthigen Elektrolyt könnte das z. B. eintreten, wenn von beiden Ionen mehr als je zwei Molekeln zu je einer Molekel sich polymerisiren. Das ist offenbar von grosser Bedeutung.



Wir betrachten nunmehr auch Fälle, in denen der Elektrolyt als solcher sich in der Lösung polymerisirt. Betrifft die Polymerisirung den ganzen Elektrolyten, so ändert sich selbstverständlich nichts an den gegebenen Formeln, nur dass die Grössen sich auf diesen polymerisirten Elektrolyten beziehen. So könnte Salzsäure sich zu zwei Molekeln polymerisiren und dann dissociiren, nach dem Schema $^1/_2 H_2Cl_2 = {}^1/_2 H_2^{\cdot\cdot} + {}^1/_2 Cl_2''$, was erklären würde, dass an den Elektroden nur H_2 und Cl_2 auftreten, ohne dass man anzunehmen nöthig hätte, dass diese Verbindungen erst an diesen Elektroden selbst sich herstellen.

Polymerisirt sich nur ein Theil des Elektrolyts und sehen wir noch von Dissociation ab, so besteht die Gleichgewichtsbedingung

$$83)\qquad \frac{\mathfrak{c}_{12}^{\frac{1}{\nu}}}{c_{12}} = \mathfrak{C},$$

woselbst $\mathfrak{c}_{12}$, c_{12} die Molekelnconcentrationen sind des nicht polymerisirten Theiles des Elektrolyts und des polymerisirten Theiles. Bedeuten N_0, N_{12}, $\mathfrak{N}_{12}$ die Molekelnzahlen in der Raumeinheit: des Lösungsmittels, des nicht polymerisirten Elektrolyts und des polymerisirten, so hat man

$$84)\qquad \mathfrak{c}_{12} = \frac{\mathfrak{N}_{12}}{N_0 + N_{12} + \mathfrak{N}_{12}}, \quad c_{12} = \frac{N_{12}}{N_0 + N_{12} + \mathfrak{N}_{12}}.$$

Entsprechend dem Dissociationsgrade bezeichnen wir als **Polymerisationsgrad** β die Grösse

$$85)\qquad \beta = \frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})},$$

woselbst also (N_{12}) die Molekelnzahl des nicht polymerisirt gedachten ganzen Elektrolyts ist, so dass auch wird

$$N_{12} + \nu\mathfrak{N}_{12} = (N_{12}), \quad N_{12} = (1-\beta)(N_{12}), \quad \mathfrak{N}_{12} = \frac{1}{\nu}(N_{12})\beta.$$

Wir haben dann als **Ostwald'sche Polymerisationsgleichung**

$$86)\qquad \left(\frac{1}{\nu}\right)^{\frac{1}{\nu}} \left(\frac{(c_{12})}{1 + (c_{12})\left(\frac{1}{\nu} - 1\right)\beta}\right)^{\frac{1}{\nu}-1} \frac{\beta^{\frac{1}{\nu}}}{1-\beta} = \mathfrak{C}.$$

ν bedeutet die Zahl Molekeln des Elektrolyts, die durch Polymerisation zu einer Molekel zusammentreten, $\mathfrak{C}$ soll eine Function nur von Druck und Temperatur sein. Für $\nu = 2$ und in üblicher Annäherung wäre hiernach

$$87)\qquad \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \frac{\beta^{1/2}}{1-\beta} = \frac{1}{\sqrt{\varphi}}\mathfrak{C}, \quad \text{oder} \quad \frac{\beta}{(1-\beta)^2} = \frac{2}{\varphi}\mathfrak{C},$$

als die der besonderen Ostwald'schen Dissociationsgleichung entsprechende Polymerisationsgleichung.

Wir führen nunmehr auch Dissociation ein. Der Elektrolyt sei polymerisirt und nicht polymerisirt binär. N_{12}, N_1, N_2; n_1, n_2; c_{12}, c_1, c_2, φ_{12}, φ_1, φ_2 beziehen sich auf den nicht polymerisirten Theil des Elektrolyts und seine Dissociationsproducte; $\mathfrak{N}_{12}$, $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$; $\mathfrak{n}_1$, $\mathfrak{n}_2$, $\mathfrak{c}_{12}$, $\mathfrak{c}_1$, $\mathfrak{c}_2$, $\mathfrak{f}_{12}$, $\mathfrak{f}_1$, $\mathfrak{f}_2$ auf den polymerisirten Theil und dessen Dissociationsproducte. Die Gleichgewichtsbedingung lautet unter Fortlassung des das Lösungsmittel betreffenden Theiles, der an sich fortfällt:

$$
\begin{aligned}
88)\quad & (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12}^{(p)} + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_{12} - \mathfrak{f}_{12})\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)} \\
& + (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12}^{(d)} + (\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)\,\delta N_1 \\
& + (\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)\,\delta N_2 + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_{12} - \mathfrak{f}_{12})\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)} \\
& + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_1 - \mathfrak{f}_1)\,\delta \mathfrak{N}_1 + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_2 - \mathfrak{f}_2)\,\delta \mathfrak{N}_2 = 0.
\end{aligned}
$$

In dieser Formel bedeuten $\delta N_{12}^{(p)}$, $\delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)}$ die Aenderungen von N_{12}, $\mathfrak{N}_{12}$ in Folge Polymerisation, $\delta N_{12}^{(d)}$, $\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)}$ die in Folge Dissociation. Wir haben

$$
89)\quad \delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)} = -\frac{1}{\nu}\,\delta N_{12}^{(p)}, \quad \delta N_1 = -n_1\,\delta N_{12}^{(d)},
$$

$$
\delta N_2 = -n_2\,\delta N_{12}^{(d)}, \quad \delta \mathfrak{N}_1 = -\mathfrak{n}_1\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)}, \quad \delta \mathfrak{N}_2 = -\mathfrak{n}_2\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)}.
$$

Zu diesen Differentialbeziehungen kommen die endlichen Feststellungen

$$
90)\quad \begin{cases} N_1 = (N'_{12} - N_{12} - N_{12}^{(p)})\,n_1, & N_2 = (N'_{12} - N_{12} - N_{12}^{(p)})\,n_2. \\ \mathfrak{N}_1 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{12}^{(p)})\,\mathfrak{n}_1, & \mathfrak{N}_2 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{12}^{(p)})\,\mathfrak{n}_2. \end{cases}
$$

$$
91)\quad N_{12}^{(p)} = \nu\,\mathfrak{N}_{12}^{(p)}.
$$

$$
92)\quad (N_{12}) = N_{12} + \nu\,\mathfrak{N}_{12} + \frac{1}{2}\left(\frac{N_1}{n_1} + \frac{N_2}{n_2} + \frac{\nu\,\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{n}_1} + \frac{\nu\,\mathfrak{N}_2}{\mathfrak{n}_2}\right).
$$

$$
93)\quad (N_{12}) = N'_{12} + \nu\,\mathfrak{N}'_{12}.
$$

Die Molekelnzahlen N'_{12}, $\mathfrak{N}'_{12}$ beziehen sich auf den nicht polymerisirten und den polymerisirten Theil vor Beginn der Dissociation und nach Beendigung der ersten Polymerisation. Nennen wir noch α und $\mathfrak{a}$ die Dissociationsgrade dieser beiden Theile, so haben wir

$$
94)\quad \alpha = \frac{N'_{12} - N_{12} - N_{12}^{(p)}}{N'_{12}}, \quad \mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{12}^{(p)}}{\mathfrak{N}'_{12}},
$$

also wie früher

$$
95)\quad N_1 = N'_{12}\,n_1\,\alpha, \quad N_2 = N'_{12}\,n_2\,\alpha; \quad \mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{n}_1\,\mathfrak{a}, \quad \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{n}_2\,\mathfrak{a}
$$

und

$$
96)\quad N_{12} + N_{12}^{(p)} = N'_{12}(1-\alpha), \quad \mathfrak{N}_{12} - \mathfrak{N}_{12}^{(p)} = \mathfrak{N}'_{12}(1-\mathfrak{a}).
$$

Im Sinne des Arrhenius'schen Gesetzes wird zuletzt (vgl. jedoch Abschnitt über Gemischte Elektrolyte)

$$
97)\quad \alpha + \mathfrak{a} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.
$$

Alles Weitere hängt aber von dem Verhältniss zwischen den verschiedenen Vorgängen ab. Wir schließen uns deshalb an besondere Fälle an.

1. Gehen alle Aenderungen unabhängig von einander vor sich, so haben wir

$$98)\quad \begin{cases} c_{12}^{-1}\,\mathfrak{c}_{12}^{\frac{1}{\nu}} = \mathfrak{E}, \\ c_{12}^{-1}\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2} = K, \\ \mathfrak{c}_{12}^{-1}\,\mathfrak{c}_1^{\mathfrak{n}_1}\,\mathfrak{c}_2^{\mathfrak{n}_2} = \mathfrak{K}, \end{cases}$$

woselbst $\mathfrak{E}$, K, $\mathfrak{K}$ Functionen nur von Druck und Temperatur sein sollen. Es folgt aus diesen Gleichungen

$$99)\quad \frac{c_1^{n_1}\,c_2^{n_2}}{\mathfrak{c}_1^{\frac{\mathfrak{n}_1}{\nu}}\,\mathfrak{c}_2^{\frac{\mathfrak{n}_2}{\nu}}} = \frac{K}{\mathfrak{E}\,\mathfrak{K}^{\frac{1}{\nu}}}.$$

Die Polymerisirung eines Theiles des Elektrolytes trete vor aller Dissociation ein, dann aber finde Polymerisirung nicht mehr statt, sondern nur noch Dissociation. Unsere Gleichungen ergeben

$$100)\quad \mathfrak{N}'_{12} = [(N_{12}) - N'_{12}]\,\frac{1}{\nu},$$

$$101)\quad c'^{-1}_{12}\,\mathfrak{c}'^{\frac{1}{\nu}}_{12} = \mathfrak{E};$$

$$102)\quad \begin{cases} N_1 = (N'_{12} - N_{12})\,n_1, \quad N_2 = (N'_{12} - N_{12})\,n_2; \\ \mathfrak{N}_1 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12})\,\mathfrak{n}_1, \quad \mathfrak{N}_2 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12})\,\mathfrak{n}_2. \end{cases}$$

Die Verhältnisse sind also so, als wenn wir eine Lösung mit zwei von einander unabhängigen Elektrolyten hätten; von den Gleichungen unter 98) würde die erste Gleichung entfallen oder vielmehr durch die Gleichung 101) zu ersetzen sein. Im Uebrigen hätte man

$$103)\quad N_{12} = N'_{12}(1-\alpha), \quad \mathfrak{N}_{12} = \mathfrak{N}'_{12}(1-\mathfrak{a}), \quad N_1 = N'_{12}\,n_1\,\alpha,$$
$$N_2 = N'_{12}\,n_2\,\alpha, \quad \mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{n}_1\,\mathfrak{a}, \quad \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{n}_2\,\mathfrak{a}$$

und es wäre demnach, indem

$$104)\quad n_1 + n_2 = k, \quad \mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2 = \mathfrak{k}$$

gesetzt wird,

$$105)\quad n_1^{n_1}\,n_2^{n_2}\,\frac{\alpha^k}{1-\alpha} = \left(\frac{1 + (c'_{12})\,(k-1)\,\alpha + (\mathfrak{c}'_{12})\,(\mathfrak{k}-1)\,\mathfrak{a}}{(c'_{12})}\right)^{k-1} K,$$

$$106)\quad \mathfrak{n}_1^{\mathfrak{n}_1}\,\mathfrak{n}_2^{\mathfrak{n}_2}\,\frac{\mathfrak{a}^{\mathfrak{k}}}{1-\mathfrak{a}} = \left(\frac{1 + (c'_{12})\,(k-1)\,\alpha + (\mathfrak{c}'_{12})\,(\mathfrak{k}-1)\,\mathfrak{a}}{(\mathfrak{c}'_{12})}\right)^{\mathfrak{k}-1} \mathfrak{K}.$$

Für stark verdünnte Lösungen werden die Gleichungen, als solche für α und $\mathfrak{a}$, von einander unabhängig. Aus der Formel 97) liesse sich also eine Ostwald'sche Verdünnungsgleichung angeben, so oft man α und $\mathfrak{a}$ aus den Dissociationsgleichungen 105) und 106) analytisch er-

mitteln könnte, z. B. für $k = \mathfrak{k} = 2$. Dabei sind (c'_{12}) und $(\mathfrak{c}'_{12})$ aus dem Polymerisationsgrade zu ermitteln, und dieser wiederum ergäbe sich aus der Gleichung unter 86) als Function der Verdünnung. Darauf brauche ich nicht einzugehen.

2. Die Polymerisation dauere während der Dissociation fort. Geschieht alles unabhängig von einander, so ist nichts weiter zu sagen nach Angabe der allgemeinen Gleichungen. Wir nehmen deshalb Abhängigkeiten an und betrachten einen Hauptfall.

Die Polymerisation ergänze sich proportional der Dissociirung des polymerisirten Theiles. Es ist dann

$$107)\qquad \delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)} = a\, \delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)},$$

wobei a noch von der Verdünnung und der Dissociation auch des nicht polymerisirten Theiles abhängen kann. Die Gleichgewichtsbedingung 88) giebt dann die beiden Beziehungen

$$108)\qquad \begin{cases} c_{12}^{-1}\, \mathfrak{c}_{12}^{\frac{1}{\nu}} \left(\mathfrak{c}_{12}^{-1}\, \mathfrak{c}_1^{\mathfrak{n}_1}\, \mathfrak{c}_2^{\mathfrak{n}_2}\right)^{-\frac{1}{a\nu}} = \overline{K}.\\ c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} = K. \end{cases}$$

Es sei a von den Molekelnzahlen unabhängig, wir haben dann

$$109)\qquad \mathfrak{N}_{12}^{(p)} = a\, \mathfrak{N}_{12}^{(d)} = \frac{a}{2}\left(\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{n}_1} + \frac{\mathfrak{N}_2}{\mathfrak{n}_2}\right)$$

und zufolge 95), 91) und 96)

$$110)\qquad N_{12} = N'_{12}(1-\alpha) - a\nu\, \mathfrak{N}'_{12}\, \mathfrak{a},\quad \mathfrak{N}_{12} = \mathfrak{N}'_{12}(1-\mathfrak{a}) + a\, \mathfrak{N}'_{12}\, \mathfrak{a}.$$

Damit gewinnen wir

$$111)\qquad N_0 + N_{12} + \mathfrak{N}_{12} + N_1 + N_2 + \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = N_0 + N'_{12}[1 + (n_1 + n_2 - 1)\alpha] + \mathfrak{N}'_{12}[1 + (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2 - 1)\mathfrak{a} + (1-\nu) a \mathfrak{a}]$$

und indem

$$112)\qquad n_1 + n_2 = k,\quad \mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2 = \mathfrak{k},$$

$$113)\qquad N_0 + N'_{12} + \mathfrak{N}'_{12} = N'$$

$$114)\qquad \begin{cases} \dfrac{N'_{12}}{N_0 + N'_{12} + \mathfrak{N}'_{12}} = \dfrac{N'_{12}}{N'} = (c'_{12}),\\[2ex] \dfrac{\mathfrak{N}'_{12}}{N_0 + N'_{12} + \mathfrak{N}'_{12}} = \dfrac{\mathfrak{N}'_{12}}{N'} = (\mathfrak{c}'_{12}) \end{cases}$$

gesetzt wird, ergeben die Gleichungen 108)

$$115_1)\qquad (\mathfrak{n}_1^{\mathfrak{n}_1}\, \mathfrak{n}_2^{\mathfrak{n}_2})^{-\frac{1}{a\nu}} \frac{[1 - \mathfrak{a}(1-a)]^{\frac{a+1}{a\nu}}\, \mathfrak{a}^{-\frac{\mathfrak{k}}{a\nu}}}{1 - \alpha - \mathfrak{a}\nu a} =$$

$$\frac{(c'_{12})}{(\mathfrak{c}'_{12})^{\frac{1}{\nu}}} \left(\frac{1 + (c'_{12})(k-1)\alpha + (\mathfrak{c}'_{12})[\mathfrak{k} - 1 + a(1-\nu)\mathfrak{a}]}{(\mathfrak{c}'_{12})}\right)^{\frac{a+1-\mathfrak{k}}{a\nu} - 1} \overline{K},$$

$$116)\qquad n_1^{n_1} n_2^{n_2} \frac{\alpha^k}{1-\alpha-a\nu\mathfrak{a}}$$
$$=\left(\frac{1+(c_{12}')(k-1)\alpha+(\mathfrak{c}_{12}')\,[\mathfrak{k}-1+a\,(1-\nu)\,\mathfrak{a}]}{(c_{12}')}\right)^{k-1} K$$

als Beziehungen für die Dissociationsgrade α und $\mathfrak{a}$. Die Gleich. 115) können wir auch schreiben

$$115_2)\qquad \mathfrak{n}_1^{\mathfrak{n}_1} \mathfrak{n}_2^{\mathfrak{n}_2} \frac{(1-\alpha-a\nu\mathfrak{a})^{a\nu}\,\mathfrak{a}^{\mathfrak{k}}}{[1-\mathfrak{a}\,(1-a)]^{a+1}}$$
$$=\frac{(\mathfrak{c}_{12}')^a}{(c_{12}')^{a\nu}}\left(\frac{1+(c_{12}')(k-1)\alpha+(\mathfrak{c}_{12}')\,[\mathfrak{k}-1+a\,(1-\nu)]\,\mathfrak{a}}{(\mathfrak{c}_{12}')}\right)^{\mathfrak{k}-1+a(\nu-1)} K',$$

woselbst $K'=\bar{K}^{-a\nu}$.

Die Concentrationen (c_{12}'), $(\mathfrak{c}_{12}')$ sind bestimmt durch die Verdünnungen der beiden Lösungstheile am Ende der ersten Polymerisation und vor Beginn der Dissociation. Mit der ursprünglichen Concentration (c_{12}) des Elektrolyts überhaupt vor Beginn aller Aenderungen stehen diese Concentrationen (c_{12}') und $(\mathfrak{c}_{12}')$ in der aus den Gleichungen 113) bis 114) leicht abzuleitenden Beziehung

$$117)\qquad (c_{12})=\frac{(c_{12}')+\nu\,(\mathfrak{c}_{12}')}{1+(\nu-1)\,(\mathfrak{c}_{12}')},$$

denn es ist

$$118)\qquad (c_{12})=\frac{N_{12}'+\nu\,\mathfrak{N}_{12}'}{N_0+N_{12}'+\nu\,\mathfrak{N}_{12}'}=\frac{(N_{12})}{N_0+(N_{12})}.$$

Um eine Verdünnungsgleichung im Ostwald'schen Sinne nach dem Arrhenius'schen Gesetz zu erhalten, muss man also ausser der Dissociation auch die Polymerisation kennen, und die Formeln sind complicirt genug, so daß von einem so einfachen Gesetz, wie dem ursprünglichen Ostwald'schen, gar keine Rede sein kann.

Wir wollen noch den Fall der Hydratisirung betrachten.

Wenn das ursprüngliche Elektrolyt sich vollständig hydratisirt und dann in die Ionen zerfällt, die gleicherweise hydratisirt erscheinen, ist nichts zu bemerken, die Formeln sind die gleichen wie vorher. Zu beachten ist aber, dass die ursprüngliche Concentration des Elektrolytes (c_{12}) anders zu berechnen ist als ohne Hydratisirung, da das Lösungsmittel von seinen ursprünglichen Molekeln eine Anzahl an den Elektrolyt abgegeben hat. Verbindet sich eine Molekel des Elektrolyts mit μ Molekeln des Lösungsmittels und nennen wir (N_0) die ohne Hydratisirung in der Volumeneinheit enthalten sein würdende Zahl Molekeln dieses Mittels, (N_0') die nach der Hydratisirung vorhandene, so wäre

$$119)\qquad (N_0')=(N_0)-\mu\,(N_{12}),$$

somit die Anfangsconcentration nach der Hydratisirung

$$120)\quad (c'_{12}) = \frac{(N_{12})}{(N'_0) + (N_{12})} = \frac{(N_{12})}{(N_0) + (N_{12})(1-\mu)} = \frac{(c_{12})}{1 - \mu(c_{12})}.$$

Für $\mu = 1$ hätte man, wie für unendliche Verdünnung, $(c'_{12}) = \frac{(N_{12})}{(N_0)}$, sonst wäre, wenn man dieses (c'_{12}) mit $(\overline{c_{12}})$ bezeichnet, da μ wohl mindestens 1 beträgt,

$$121)\quad (c'_{12}) > (\overline{c_{12}}).$$

Wenn man also, wie es stets geschieht, nur mit (c_{12}) rechnet statt mit (c'_{12}), so nimmt man die wahre Concentration ohne Hydratisirung immer zu gross an, mit Hydratisirung immer zu klein, und die so begangenen Fehler steigen mit wachsender Concentration. Allgemein hat man

$$122)\quad \frac{1}{(c'_{12})} = \frac{1}{(\overline{c_{12}})} + (1 - \mu).$$

1. Die Ionen als solche sollen sich nicht hydratisiren, sondern in Folge Hydratisirung des Elektrolyts hydratisirt sein. Nun ist für ein binäres Elektrolyt die einfachste Form der Ostwald'schen Gleichung die unter Gleichung 29) gegebene. Wir hätten also

$$123)\quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = [1 + (c'_{12})\alpha][1 - \mu(c_{12})]\frac{K}{(c_{12})} = \frac{1 + (c_{12})(\alpha - \mu)}{(c_{12})} K$$
$$= [1 + (c'_{12})\alpha][1 + (1-\mu)(\overline{c_{12}})]\frac{K}{(\overline{c_{12}})}$$

und für hohe Verdünnung

$$124)\quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K}{(\overline{c_{12}})}[1 + (\alpha + 1 - \mu)(\overline{c_{12}})] = \frac{K}{(\overline{c_{12}})} + (\alpha + 1 - \mu) K.$$

In der Ostwald'schen Gleichung fehlt das zweite Glied, das nur von selbst fortfällt, wenn Hydratisirung mit $1 + \alpha$ Molekeln Lösungsmittel stattfindet, sonst aber sich vom ersten Gliede subtrahirt. Wenn μ und α von der Verdünnung nicht abhängen, ist dieses zweite Glied nur von Temperatur und Druck bestimmt. Jedenfalls aber ist die Grösse $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ bei Hydratisirung weniger variabel als allein die Verdünnung, da sie nicht dieser Verdünnung selbst proportional ist, sondern noch eine Constante hinzukommt. Bekanntlich sprechen alle Erfahrungen für solche geringere Variabilität.

2. Es möge das Elektrolyt sich vor der Dissociation wie früher vollständig mit μ Molekeln des Lösungsmittels hydratisiren, dann soll es sich in hydratisirte Ionen dissociiren und diese sollen sich jedes noch für sich besonders mit ν_1 und ν_2 Molekeln Lösungsmittel hydratisiren, etwa wie nach Herrn F. Kohlrausch und in allgemeinerer Fassung.

Wir haben für ein binäres Elektrolyt, indem der Index 0 auf das Lösungsmittel bezogen wird,

$$125)\quad (\overline{R}\log c_0 - \varphi_0)\,\delta N_0 + (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12} + (\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)\,\delta N_1 + (\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)\,\delta N_2 = 0.$$

In dieser Gleichung nun muss sein

$$126)\quad \delta N_0 = -(\nu_1\,\delta N_1 + \nu_2\,\delta N_2),\qquad \delta N_1 = -n_1\,\delta N_{12},\quad \delta N_2 = -n_2\,\delta N_{12}.$$

Also haben wir

$$127)\quad c_{12}^{-1}\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2} = K c_0^{n_1\nu_1 + n_2\nu_2}.$$

Es gelten nun nach Hydratisirung des Elektrolyts und vor Beginn der Dissociation die Gleichungen 119) bis 121). Sodann haben wir

$$128)\quad \begin{cases} N_{12} = (N_{12})(1-\alpha),\quad N_1 = (N_{12})\,n_1\,\alpha_1,\quad N_2 = (N_{12})\,n_2\,\alpha; \\ N_0 = (N_0') - (\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2) = (N_0') - (N_{12})(\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2)\,\alpha \\ \qquad = (N_0) - [\mu + (\nu_1 n_1 + n_2\nu_2)\,\alpha]\,(N_{12}). \end{cases}$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$129)\quad \nu_1 n_1 + n_2\nu_2 = \zeta,\quad n_1 + n_2 = k,$$

so wird also

$$130)\quad N_0 + N_{12} + N_1 + N_2 = (N_0) + (N_{12})\,[1 - \mu + (k - \zeta - 1)\,\alpha] = [(N_0) + (N_{12})(1-\mu)]\,[1 + (c_{12}')(k-\zeta-1)\,\alpha]$$

und

$$131)\quad \begin{cases} c_0 = \dfrac{(c_0') - \zeta\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')(k-\zeta-1)\,\alpha},\quad c_{12} = \dfrac{(1-\alpha)(c_{12}')}{1 + (c_{12}')(k-\zeta-1)\,\alpha}, \\[2ex] c_1 = \dfrac{n_1\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')(k-\zeta-1)\,\alpha},\quad c_2 = \dfrac{n_2\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')(k-\zeta-1)\,\alpha}. \end{cases}$$

Der Werth von (c_{12}') ist gegeben durch die Gleichung unter 120), c_0' ist demnach

$$132)\quad (c_0') = 1 - (c_{12}') = \frac{1 - (1+\mu)\,(c_{12})}{1 - \mu\,(c_{12})}.$$

Es sind also alle erforderlichen Grössen bestimmt und wir haben als Dissociationsgleichung

$$133_1)\quad n_1^{n_1}\,n_2^{n_2}\,\frac{\alpha^k}{1-\alpha} = \left(\frac{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}{(c_{12}')}\right)^{k-1} \left(\frac{c_0' - \zeta\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}\right)^{\zeta} K,$$

oder

$$133_2)\quad n_1^{n_1}\,n_2^{n_2}\,\frac{\alpha^k}{1-\alpha} = \left(\frac{1 - (1+\zeta\,\alpha)\,(c_{12}')}{(c_{12}')}\right)^{\zeta} \left(\frac{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}{(c_{12}')}\right)^{k-\zeta-1} K,$$

oder

$$133_3)\quad \begin{cases} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dfrac{\alpha^k}{1-\alpha} = K\left(\dfrac{1}{(c_{12})} - \mu - 1 - \zeta\alpha\right)^{\zeta} \\ \left(\dfrac{1}{(c_{12})} - \mu + (k - \zeta - 1)\alpha\right)^{k-\zeta-1}. \end{cases}$$

Für stark verdünnte Lösungen macht sich der Einfluss der Hydratisirung nur in der Berechnung der Grösse $c_{12}'^{k-1}$ geltend, die nachträgliche Hydratisirung der Ionen kommt alsdann nicht in Betracht (vgl. auch S. 547).

Zuletzt noch den Fall der Hydrolyse. Dieser erledigt sich einfach, wenn, was wir voraussetzen, die Dissociationen der Producte dieser Hydrolyse von einander unabhängig vor sich gehen. Wir haben für jedes Product eine Dissociationsgleichung gewöhnlicher Art und nur die Concentrationen sind besonders zu berechnen. Wenn wir die Producte und ihre Ionen durch Accente von einander unterscheiden, ist für binäre Elektrolyte

$$134)\quad (N_0') = (N_0) - (N_{12});\quad N_{12}' = (N_{12})(1-\alpha'),\quad N_{12}'' = (N_{12})(1-\alpha'');$$

$$135)\quad \begin{cases} N_1' = (N_{12})\, n_1' \alpha',\quad N_2' = (N_{12})\, n_2' \alpha'; \\ N_1'' = (N_{12})\, n_1'' \alpha'',\quad N_2'' = (N_{12})\, n_2'' \alpha''. \end{cases}$$

$$136)\quad \begin{aligned} N &= (N_0) - (N_{12}) + (N_{12})[2 + (k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha''] \\ &= (N_0) + (N_{12}) + (N_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']. \end{aligned}$$

$$137)\quad k' = n_1' + n_2',\quad k'' = n_1'' + n_2''.$$

Hieraus folgt:

$$138)\quad \begin{cases} c_{12}' = \dfrac{(c_{12})(1-\alpha')}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_1' = \dfrac{(c_{12})\, n_1' \alpha'}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_2' = \dfrac{(c_{12})\, n_2' \alpha'}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}; \end{cases}$$

$$139)\quad \begin{cases} c_{12}'' = \dfrac{(c_{12})(1-\alpha'')}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_1'' = \dfrac{(c_{12})\, n_1'' \alpha''}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_2'' = \dfrac{(c_{12})\, n_2'' \alpha''}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \end{cases}$$

und als Gleichgewichtsbedingungen

$$140)\quad n_1'^{n'_1} n_2'^{n'_2} \frac{\alpha'^{k'}}{1-\alpha'} = \left(\frac{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}{(c_{12})}\right)^{k'-1} K',$$

$$141)\quad n_1''^{n''_1} n_2''^{n''_2} \frac{\alpha''^{k''}}{1-\alpha''} = \left(\frac{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}{(c_{12})}\right)^{k''-1} K'',$$

während zugleich im Sinne des Arrhenius'schen Gesetzes sein würde

142) $$\alpha' + \alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Bei hinreichend starker Verdünnung werden die beiden Dissociationsgleichungen von einander unabhängig, das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz ist dann eine Combination beider Gleichungen gemäss Gleich. 142), worüber nichts besonderes zu bemerken ist.

In ähnlicher Weise sind irgend welche andere Fälle zu behandeln. Es hat nur analytische, nicht sachliche Schwierigkeiten, die Formeln aufzustellen. Man sieht aber: erstens, dass es ein allgemeines Verdünnungsgesetz gar nicht giebt, sondern nur besondere Verdünnungsgesetze, wenn man Gleichungen, die immer nur für besondere Verhältnisse passen, als Gesetze bezeichnen will. Es handelt sich einfach um Anwendung der Planck'schen Dissociations- (bzw. Polymerisations-) Theorie für jeden besonderen Gleichgewichtsfall auf die Arrhenius'sche Formel. Zweitens lehren die Betrachtungen, wie an Stelle der üblichen ungenauen Formeln die strengen Beziehungen abzuleiten sind.

Dieses musste zur richtigen Würdigung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes vorausgeschickt werden, da aus der Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung dieses Gesetzes mit der Erfahrung ganz unzutreffende Folgerungen auf den Werth der Theorie gezogen sind.

Fast zu derselben Zeit mit Herrn Ostwald hat Herr Planck[1]) das gleiche Problem behandelt. Er geht von der Dissociationsgleichung für einwerthige binäre Lösungen aus, also von der unter 15) gegebenen Formel

143) $$\frac{c_1^2}{c_{12}} = K.$$

Indem er dann setzt

144) $$c_{12} + c_1 = c,$$

erhält er

145) $$\frac{c_1}{c} = \frac{N_1}{N_{12} + N_1} = \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1\right).$$

c soll bekannt sein. Das trifft auch zu, wenn eben der Dissociationsgrad α bekannt ist, denn man hat nach den Formeln unter 18)

146) $$c = \frac{1}{1+\alpha}.$$

Handelt es sich jedoch um die Bestimmung von α und Verbindung mit dem Arrhenius'schen Gesetze, so muss die Entwickelung weiter ge-

[1]) Wied. Ann. 34, 144 (1888). Ich beziehe mich jedoch auf die Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl., S. 231 (1905).

führt werden, und man gelangt dann zu den hier mitgeteilten Gleichungen.

Gleichfalls von der Dissociationstheorie geht Jahn aus[1]). Seine Hauptformel für einwerthige Elektrolyte

$$147)\qquad \frac{N_{12}}{N_1^2}(N_0 + N_{12} + 2\,N_1) = Const$$

ist noch streng und entspricht der obigen Planck'schen Gleichung. Nun wird aber erst $N_{12} + 2\,N_1$ gegen N_0 vernachlässigt, wodurch erhalten wird

$$148)\qquad \frac{N_{12}}{N_1^2}N_0 = Const.$$

Sodann wird

$$149)\qquad N_0 = \beta\,\varphi\,(N_{12} + N_1) = \beta\,\varphi\,(N_{12})$$

angenommen, wo β eine Constante bedeutet, und da nach Herrn Arrhenius ist

$$150)\qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},\quad \text{d. h.}\ \frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

also

$$151)\qquad N_{12} = (N_{12} + N_1)\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right) = (N_{12})\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right),$$

$$152)\qquad N_1 = (N_{12}) - N_{12} = (N_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

ist, so bekommt man durch Einsetzen in die Gleichung 148) in der That die Ostwald'sche Gleichung. Aber erstens sind die Vernachlässigungen nicht immer zulässig und auch nicht nöthig, zweitens bedeutet die Annahme unter 149), daß N_0 von der Anwesenheit des Elektrolyts gar nicht abhängen soll, denn N_{12} ist nichts anderes als proportional $\frac{1}{\varphi}$.

Dieses führt auf eine weitere Bemerkung hinsichtlich der Ostwald'schen Gleichung. Diese Gleichung hängt unmittelbar ab nicht von der ursprünglichen Verdünnung, sondern von der ursprünglichen Molecularconcentration (c_{12}). Nehmen wir den einfachen Fall eines binären Elektrolyts ohne Polymerisation noch Hydratation, so wäre

$$153)\qquad (c_{12}) = \frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})}.$$

Die Molekelnzahlen beziehen sich sämmtlich auf Volumeneinheit der Lösung, und zwar im Zustande nach der Dissociation, wenn auch

[1]) Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 148 ff. (1905).

(N_{12}) die Molekelnzahl des noch undissociirt gedachten Elektrolyts bedeutet. Wir haben nun nach Formel 24) auf S. 580

$$154)\qquad (N_{12}) = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}\eta = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}\frac{1}{\varphi}.$$

Ferner ist, wenn m_0, M_0 Moleculargewicht und Masse des Lösungsmittels, M, s Masse und Dichte der Lösung bedeuten,

$$155)\qquad N_0 = \frac{s}{m_0}\frac{M_0}{M} = \frac{s}{m_0}\left(1 - \frac{P}{100}\right),$$

woselbst noch P den Gehalt der Lösung an Elektrolyt in Gewichtsprocenten feststellt. Hiernach haben wir

$$156_1)\qquad (c_{12}) = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}\frac{1}{\varphi}\frac{1}{\frac{s}{m_0}\left(1 - \frac{P}{100}\right) + \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}\frac{1}{\varphi}}.$$

Allgemein wird die Veränderlichkeit des dritten Bruchfactors ausser Acht gelassen, was aber nur für hochverdünnte Lösungen zulässig sein dürfte. Da man hat (S. 535)

$$157)\qquad \eta = \frac{1}{\varphi} = \frac{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}{2}\frac{Ps}{100\,m},$$

woselbst m das Moleculargewicht des frei gedachten Elektrolytes bedeutet, so wird auch

$$156_2)\qquad (c_{12}) = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}\frac{1}{\varphi}\frac{1}{s}\frac{1}{\frac{1}{m_0} + \frac{P}{100}\left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m_0}\right)}.$$

Für Lösungen, deren Elektrolyt das gleiche Moleculargewicht besitzt wie das Lösungsmittel, ist hiernach (c_{12}) umgekehrt proportional der Verdünnung und der Dichte der Lösung.

Wie man die entsprechenden Concentrationen für Lösungen mit Polymerisation und mit Hydratation berechnet, ist schon angegeben. Aber selten sind wir im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft in der Lage, die Concentrationen auch nur für einfache Fälle zu ermitteln, da von den zu ihrer Ableitung erforderlichen Grössen bald die eine, bald die andere Grösse sich nicht festgestellt findet.

Nachdem aber dargelegt ist, wie die Ostwald'sche Gleichung aufzufassen ist und in welcher Weise sie zu Berechnungen dienen sollte, gehen wir zu ihrer bis jetzt erfolgten zahlenmässigen Prüfung über, obwohl eine solche Prüfung, dem obigen zu Folge nur positiv in Bezug auf sie und das Arrhenius'sche Gesetz von Bedeutung sein kann, nicht negativ, und obwohl auch hier die Grundlagen eigentlich fehlen.

c) Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, Verhältniss zur Erfahrung. Gleichungen von Rudolphi, van 't Hoff, Kohlrausch u. A.

Herr Ostwald[1]) selbst hat sein Gesetz geprüft. Ich gebe die von ihm ermittelten, klassisch gewordenen Zahlen wieder. Sie beziehen sich auf organische Säuren als Elektrolyte in Wasser.

$10^{-3}\varphi$	Essigsäure		Angelicasäure	
	λ	$\frac{10^4 \alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = K, \left(\alpha = \frac{\lambda}{360}\right)$	λ	$\frac{10^4 \alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = K, \left(\alpha = \frac{\lambda}{350}\right)$
4	2,566	0,1277	—	—
8	3,663	0,1306	—	—
16	5,184	0,1315	—	—
32	7,271	0,1289	13,98	0,519
64	10,24	0,1298	19,48	0,511
128	14,36	0,1292	27,36	0,522
256	20,13	0,1292	37,95	0,514
512	28,13	0,1295	52,46	0,512
1024	39,28	0,1305	71,88	0,519
2048	—	—	97,21	0,521

$10^{-3}\varphi$	α-Chlorisocrotonsäure		o-Oxysalicylsäure (1 : 2 : 3)	
	λ	$\frac{10^4 \alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = K, \left(\alpha = \frac{\lambda}{360}\right)$		$\frac{10^4 \alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = K, \left(\alpha = \frac{\lambda}{350}\right)$
4	—	—	—	—
8	—	—	—	—
16	52,33	15,42	—	—
32	71,58	15,37	—	—
64	96,48	15,31	84,06	11,85
128	127,9	15,25	112,3	11,82
256	166,1	15,37	146,7	11,78
512	208,5	15,47	186,4	11,77
1024	252,1	15,30	227,9	11,88
2048	—	—	260,2	11,86

„Die letzte Spalte" (je die dritte für jedes Elektrolyt), sagt Herr Ostwald mit Recht, „weist eine Constanz auf, welche jeden Gedanken an eine zufällige Anpassung der Formel unmöglich macht." Ab-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 278 (1888).

weichungen von seinem Gesetz hat Herr Ostwald selbst schon in seiner ersten Arbeit hierüber vorgesehen, worauf ich später zurückkomme.

Zu gleich günstigen Ergebnissen sind die Herren van 't Hoff und Reicher[1]) für wässerige Lösungen einiger anderer organischer Säuren (Buttersäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Monochloressigsäure) gelangt, und es muss hervorgehoben werden, dass es sich, wie übrigens ebenfalls bei Herrn Ostwald, auch um stärkere Elektrolyte handelte.

Es folgten dann weitere ausgedehnte Untersuchungen des Herrn Ostwald[2]), abermals in wässerigen Lösungen organischer Säuren, und zwar an mehr als 215 solcher Säuren. Auf die Einzelheiten dieser in ihren Folgen sehr wichtigen Untersuchungen komme ich in dem nächsten Abschnitt noch zu sprechen. Hier habe ich nur hervorzuheben, was das Verdünnungsgesetz selbst betrifft. In mehr als der Hälfte aller Fälle findet es sich innerhalb der Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 8$ bis $10^{-3}\varphi = 1024$ bestätigt. In etwa einem Drittel aller Fälle zeigt sich die Grösse $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi}$, $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ als mit wachsender Verdünnung φ regelmässig abnehmend. Ich führe nur einige Beispiele an. Die Bestimmungen beziehen sich auf 25° C. und geben 100 K.

$10^{-3}\varphi$	Ameisensäure $HCOOH$	Rhodanessigsäure $CH_2(SCN)COOH$	Isocrotonsäure $CHCOOH$
8	0,0214	—	0,003 47
16	0,0210	—	0,003 38
32	0,0206	0,267	0,003 32
64	0,0203	0,268	0,003 09
128	0,0200	0,258	0,002 97
256	0,0198	0,255	0,002 87
512	0,0197	0,250	0,002 82
1024	0,0195	0,247	0,002 80
λ_∞	376	362	357

$10^{-3}\varphi$	Akrylsäure C_2H_3COOH	α-Thiophensäure C_4H_3SCOOH	Bromamidobenzolsulfosäure (1 : 3 : 4)	
			$10^{-3}\varphi$	100 K
8	0,005 58	—	—	—
16	0,005 60	—	—	—
32	0,005 50	—	—	—
64	0,005 27	0,0254	73,5	1,49
128	0,005 18	0,0251	147	1,20
256	0,005 16	0,0248	294	0,95
512	0,005 09	0,0241	588	0,73
1024	0,005 06	0,0229	1176	0,59
λ_∞	360	359	354	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 777 (1888). — [2]) Ibid. 3, 170, 241, 369 (1889).

In mehr als dem zehnten Theil aller Fälle wächst umgekehrt K mit steigendem φ, in einigen weiteren Fällen nimmt diese Grösse erst ab, um dann zuzunehmen, in einigen anderen steigt sie erst, um dann zu fallen. Auch hierfür lasse ich einige Beispiele folgen. Wir bekommen für 100 K

$10^{-3}\varphi$	Diglykolsäure $(CH_2COOH)_2O$	Thiodiglykols. $(CH_2COOH)_2S$	Dithiodiglykols. $(CH_2COOH)_2S_2$	Mesakonsäure $C_3H_4(COOH)_2$
16	—	—	—	—
32	—	0,0485	0,0680	0,0704
64	0,108	0,0488	0,0685	0,0790
128	0,110	0,0504	0,0702	0,0788
256	0,111	0,0518	0,0731	0,0788
512	0,128	0,0538	0,0756	0,0798
1024	0,135	0,0592	0,0874	0,0856
2048	0,190	0,0698	0,1158	0,0948
λ_∞	356	358	358	355

$10^{-3}\varphi$	Thiacetsäure CH_3COSH	Methylsalicylsäure $C_6H_4OCH_3COOH$	Trichlormilchsäure $CCl_3CHOHCOOH$
16	0,0462	—	—
32	0,0470	0,008 00	0,482
64	0,0478	0,008 24	0,470
128	0,0480	0,008 31	0,456
256	0,0464	0,008 22	0,453
512	0,0460	0,008 06	0,461
1024	0,0446	0,008 06	0,466
2048	—	—	—
λ_∞	365	355	356

In einzelnen Fällen wird sich hier und im obigen der Gang zum Theil durch Vernachlässigung der Abhängigkeit von der Dichte erklären, wie bei Ameisensäure und Mesakonsäure. Endlich ist noch zu erwähnen, dass bei manchen Elektrolyten gerade bei der höchsten Verdünnung die Grösse K ein plötzliches Ansteigen zeigt. So insbesondere bei den Weinsäuren und der Traubensäure, sodann bei der Fumarsäure, Brenzschleimsäure u. a. m. Ueberhaupt ist diese Erscheinung weit häufiger als die umgekehrte.

Insgesammt aber beweisen schon diese Versuche des Urhebers des Verdünnungsgesetzes selbst, dass auch bei den wässerigen Lösungen organischer Säuren neben vielen Bestätigungen des Gesetzes doch auch unzweifelhafte Widersprüche gegen dasselbe vorhanden sind, wenn auch der Bestätigungen sich mehr finden sollten als der Widersprüche. Und letztere liegen nach allen Richtungen, indem, wie bemerkt und

durch Beispiele erhärtet ist, alle Möglichkeiten sich auch als vertreten erweisen, was auch dem Gesetze selbst entspricht.

Betrachten wir nämlich K als Function von φ, so giebt das Ostwald'sche Gesetz

$$1)\qquad \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial \varphi} = \frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda}\left(\frac{1}{\lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial \varphi} - \frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial \varphi}\right) - \frac{1}{\varphi}$$

oder

$$2)\qquad \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial \varphi} = \frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda}\frac{1}{\lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial \varphi} - \frac{1}{\varphi}.$$

Wächst, wie in der Regel, λ mit φ, so ist $\frac{\partial \lambda}{\partial \varphi}$ positiv, also auch das erste Glied auf der rechten Seite positiv. Das zweite Glied aber ist negativ, so dass sich nichts in Bezug auf das Zeichen von $\frac{\partial K}{\partial \varphi}$ voraussagen lässt. Nur in den seltenen Fällen, dass λ mit wachsendem φ abnimmt, sollte K stetig im Betrage sinken.

Zu ganz entsprechenden Ergebnissen für organische Säuren ist Herr Bethmann[1]) gelangt, ferner Herr Bader[2]) für Phenole und ihre Substitutionsproducte, für Cyanamidverbindungen und Carbonsäuren, Herr Walden[3]) für eine Reihe organischer Säuren, Herr Ebersbach[4]) gleichfalls für organische Säuren, Herr Bredig[5]) und die Herren Goldschmidt und Salcher[6]) für organische Basen und viele Andere. Einzelnes anzuführen, darf ich hier unterlassen, es ergiebt sich immer das Nämliche, dass für eine recht grosse Zahl von organischen Elektrolyten das Ostwald'sche Gesetz zureicht, für andere aber nicht.

Aehnlich verhält es sich mit den wässerigen Lösungen anorganischer Elektrolyte. Für diese will ich einige Neurechnungen ausführen, nachdem uns die letzten Untersuchungen des Herrn F. Kohlrausch für eine Reihe solcher Elektrolyte die Leitfähigkeiten mit grosser Genauigkeit kennen gelehrt haben. Ich wähle dazu ein ein- und einwerthiges, ein ein- und zweiwerthiges und ein zwei- und zweiwertiges Elektrolyt. (Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Bei allen drei Elektrolyten nimmt mit wachsender Verdünnung K stetig ab, und zwar dauert die Abnahme bis zur höchsten Verdünnung, so dass Constanz oder wenigstens Wechsel des Ganges in keinem Falle eintritt. Ferner ist die Abnahme im Ganzen sehr bedeutend. Bei KCl sinkt die Constante von $10^{-3}\varphi = 1$ bis $10^{-3}\varphi = 10000$ auf $^1/_{200}$ ihres Ausgangswerthes, bei $Pb(NO_3)_2$ und $MgSO_4$ auf $^1/_{40}$. Selbst von $10^{-3}\varphi = 1000$ bis $10^{-3}\varphi = 10000$ geht sie bei allen drei Salzen noch auf $^1/_4$ bis $^1/_8$ ihres Werthes herab. Ganz dasselbe findet sich bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 385 (1890). — [2]) Ibid. 6, 289 (1890). — [3]) Ibid. 8, 433 (1891); 10, 563 und 638 (1892). — [4]) Ibid. 11, 609 (1893). — [5]) Ibid. 13, 291 (1894). — [6]) Ibid. 29, 89 (1899).

$10^{-3}\varphi$	Lösungsmittel		
	H_2O $\lambda_\infty = 130,10$	H_2O + 8,00 Proc. Alk. $\lambda_\infty = 99,86$	H_2O + 20,30 Proc. Alk. $\lambda_\infty = 68,00$
	K		
30	0,2885	0,2415	0,2098
60	0,1976	0,1579	0,1312
90	0,1592	0,1289	0,1003
120	0,1365	0,1047	0,0831
150	0,1213	0,0919	0,0719
180	0,1102	0,0826	0,0640
300	0,0842	0,0617	0,0464
600	0,0588	0,0420	0,0303

Zu demselben Ergebniss für Kaliumchlorid und Natriumchlorid ist auch Herr Schapire[1]) gelangt. In allen Lösungen (die Alkoholgehalte gingen dabei bis zu 33,2 Proc.), von $10^{-3}\varphi = 30$ bis $10^{-3}\varphi = 900$, fällt die Grösse K durchschnittlich auf den siebenten Theil ihres Werthes bei $10^{-3}\varphi = 30$. Das entspricht völlig den Ergebnissen für rein wässerige Lösungen. Ausserdem zeigt sich, dass K in verschiedenen Lösungsmitteln nicht den gleichen Wert hat, was, wie früher bemerkt, stattfinden müsste, wenn die Ableitung der Ostwald'schen Formel ohne Rücksichtnahme auf das Lösungsmittel zulässig wäre.

Endlich erwähne ich noch einige Beobachtungen des Herrn Zanninovich-Tessarin[2]) in Ameisensäure als Lösungsmittel, λ_∞ ist, wie von Herrn Walden, aus der Formel selbst abgeleitet. Die Temperatur ist wahrscheinlich 25° C.

$10^{-3}\varphi$	KCl			NaCl		
	λ	α	K	λ	α	K
32	40,7	0,659	0,0398	37,4	0,787	0,0908
64	43,5	0,716	0,0282	39,4	0,829	0,0644
128	48,7	0,802	0,0259	41,2	0,866	0,0437
256	54,4	0,892	0,0298	44,0	0,925	0,0446
512	57,3	0,943	0,0373	45,6	0,960	0,0450
∞	60,8	—	—	47,5	—	—

Auch diese Ergebnisse sind nicht günstig für die Ostwald'sche Formel, namentlich nicht die aus Chlornatriumlösungen. Zugleich mache ich darauf aufmerksam, dass die Grösse K für Chlorkalium hier bei

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 49, 538 (1904). — [2]) Ibid. 19, 222 (1896).

$10^{-3}\varphi = 30$ nur etwa $^1/_7$ von der Grösse besitzt, die ihr in Wasser zukommt, dann aber freilich dieser Grösse sich rasch nähert.

Von mehreren Seiten hat man vermuthet, dass das Ostwald'sche Gesetz darum versagte, weil für λ_∞ unzutreffende Zahlen angenommen seien. Diese Vermuthung wird in einigen Fällen zutreffen, da ja, wie bemerkt, λ_∞ immer durch Extrapolation der Beobachtungen ermittelt werden muss. Aber dass allgemein durch geeignete Wahl des Betrages für λ_∞ das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz nicht der Erfahrung angepasst werden kann, zeigen ja die Fälle, in denen λ_∞ aus diesem Gesetze selbst abgeleitet wird, und gleichwohl K sich nicht als Constante ergiebt, wofür mehrere Beispiele angeführt sind. Gegenwärtig darf man wohl die Behauptung aufstellen, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz sogar einen geringeren Geltungsbereich besitzt als das Arrhenius'sche Dissociationsgesetz. Und der Grund dafür liegt eben darin, dass dieses Gesetz schon als Gleichung für die Dissociation α nicht zutrifft, also auch da versagen muss, wo das Arrhenius'sche Gesetz noch Geltung zeigt. Gleichwohl ist die Ostwald'sche Entdeckung von grösstem Werth für die Wissenschaft geworden, denn sie hat eine Menge von Untersuchungen veranlasst, die sonst kaum vorgenommen worden wären und zu Ueberlegungen und Entwickelungen geführt, die von bleibender Bedeutung sind. Allerdings hat sie aber den Nachtheil gehabt, dass sie die Untersuchungen in ganz bestimmte Bahnen gelenkt hat. Da das Ostwald'sche Gesetz keine anderen Grössen enthält als Leitfähigkeit und Verdünnung, sind auch in der Regel keine anderen bestimmt worden. Gesetze, die noch andere Grössen enthalten, zu prüfen, ist also nur in einigen wenigen Fällen möglich und man wird einen grossen Theil der Untersuchungen zu wiederholen und zu ergänzen haben.

Nicht ohne Interesse ist es, hervorzuheben, dass die Grösse K des Ostwald'schen Gesetzes — wie zu erwarten — von der Temperatur abhängig ist. Ich führe folgende Ergebnisse, die Herr Euler[1]) u. A., vorher schon Herr Jahn[2]) hierüber erhalten hat, an. Die Zahlen des Herrn Euler gelten für eine Verdünnung von $10^{-3}\varphi = 100$ bis $10^{-3}\varphi = 1000$, die des Herrn Jahn für $10^{-3}\varphi = 4$ bis $10^{-3}\varphi = 128$. Beider Zahlen beziehen sich auf Lösungen in Wasser (s. Tab. a. f. S.):

Man sieht, dass die Zahlen mit wachsender Temperatur in drei Fällen stetig steigen, in fünf anderen Fällen erst steigen und dann sinken und in zwei Fällen stetig sinken Für die genannten Elektrolyte gilt, wie hervorgehoben werden muss, das Ostwald'sche Gesetz mit grosser Genauigkeit und in allen verzeichneten Temperaturen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 266 (1896). — [2]) Ibid. 16, 72 (1895).

	Substanz	Temperatur °C.								
		0	10	20	25	30	35	40	45	50
		$10^7 K$								
Euler	Benzoësäure . . .	605	—	664	669	672	673	672	669	665
Euler	o-Toluylsäure . . .	1450	—	1 290	1 250	1 200	1 155	1 105	1 060	1 010
Euler	Salicylsäure . . .	8530	—	10 350	10 600	10 800	11 000	11 100	11 200	11 300
Euler	m-Oxybenzoësäure	763	—	829	833	833	830	826	820	811
Euler	m-Nitrobenzoësäure	2890	—	3 350	3 400	3 430	3 450	3 470	3 470	3 480
Jahn	Essigsäure	—	179	185	—	187	—	187	—	—
Jahn	Propionsäure . . .	—	138	142	—	143	—	141	—	—
Jahn	Buttersäure . . .	—	166	169	—	168	—	162	—	—
Jahn	Isobuttersäure . .	—	159	162	—	161	—	156	—	—
Jahn	Valeriansäure . .	—	184	177	—	167	—	165	—	—

Da man bei binären Elektrolyten für die entstehende Dissociationswärme unter constantem Druck und bezogen auf eine Grammmolekel hat (Bd. 3, 1, S. 98, Gleichung 140_3)

$$4)\qquad r = -\frac{\overline{R}}{J}\,\vartheta^2\,\frac{1}{K}\,\frac{dK}{d\vartheta},$$

so ergiebt sich für diese Wärme

$$5)\qquad r = \frac{\overline{R}}{J}\,\vartheta^2\,\frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda}\left(\frac{1}{\lambda_\infty}\,\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}\,\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta}\right).$$

Jahn und nach ihm Herr Euler[1]) haben diese Gleichung benutzt, die Grösse r für die genannten Elektrolyte zu berechnen. So findet der erstgenannte bei 18° C. für r in Grammcalorien:

$10^{-3}\,\varphi$	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Ameisensäure
1	— 630	— 680	— 104	— 129	— 155
2	— 330	— 240	— 150	— 170	— 160
4	— 331	— 253	— 112	— 111	— 203
8	— 381	— 305	— 131	— 153	— 222
16	— 275	— 285	— 120	— 158	— 149
32	— 428	— 360	— 117	— 160	— 153
64	— 445	— 318	— 165	— 171	— 145
128	— 501	— 307	— 132	— 153	— 200

Alle Zahlen sind negativ, es wird Wärme verbraucht, der Gang mit steigender Verdünnung ist aber auffallend unregelmässig. Die

[1]) Bei Herrn Euler ist die Formel auf S. 268 und 270 dahin zu verbessern, dass der Zahlenfactor 0,508 04 als Nenner $\frac{1}{0{,}508\,04}$ geschrieben wird. Die Zahlen selbst sind richtig gerechnet. In der zweiten Formel auf S. 268 muss es $c_1^{-\nu_1}$ statt c^{ν_1} heissen.

Zahlen für Ameisensäure mögen auch nicht zutreffen, da bei dieser Säure das Ostwald'sche Gesetz versagt. Nach Herrn Euler's Berechnungen wäre r abhängig von der Temperatur, und nähme mit wachsender Temperatur algebraisch sehr rasch zu. Ich theile die Zahlen nur für eine Verdünnung $10^{-3}\varphi = 600$ mit:

	0	20	30	40	50° C.
Benzoësäure	— 1340	— 323	— 74	+ 116	+ 276
o-Toluylsäure	+ 653	+ 1111	+ 1323	+ 1548	+ 1796
Salicylsäure	— 2177	— 878	— 576	— 361	— 196
m-Oxybenzoësäure	— 1279	— 236	+ 27	+ 242	+ 408
m-Nitrobenzoësäure	— 1493	— 495	— 258	— 84	+ 55

Bei allen anderen Verdünnungen ist der Gang der gleiche. Mit wachsender Verdünnung nimmt r durchschnittlich in einigen Fällen absolut ab, in anderen absolut zu, und zwar unabhängig vom Zeichen. So sind die Wärmen bei o-Toluylsäure entgegengesetzten Zeichens wie bei Salicylsäure. Gleichwohl nehmen sie bei beiden Säuren mit wachsender Verdünnung absolut ab.

Herr Schaller [1]) hat aus seinen Versuchen ähnliche Berechnungen angestellt, jedoch andere Ergebnisse erhalten. Die Dissociationsgrösse K der Ostwald'schen Formel und also auch den Dissociationsgrad findet er bei fast allen von ihm in wässeriger Lösung geprüften Elektrolyten (Zimmtsäure, o-Toluylsäure, Benzoësäure, Anissäure, m-Jodbenzoësäure, o-Nitrobenzoësäure, m-Nitrobenzoësäure, Salicylsäure, α-Bromzimmtsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, p-Chlorbenzoësäure, o-Jodbenzoësäure) bis zu 99° C. mit wachsender Temperatur stetig abnehmend. So sinkt sie bei o-Nitrobenzoësäure bei $10^{-3}\varphi = 1024$ von 0,006 40 bei 25° C. auf 0,001 56 bei 99° C. Als ausführlicheres Beispiel füge ich die Zahlen $10^5 K$ für α-Bromzimmtsäure hinzu:

$10^{-3}\varphi$	25	40	50	60	70	80	90	99° C.
128	1270	956	785	650	531	435	359	294
256	1190	921	755	626	511	429	352	269
512	931	750	632	539	448	381	319	267
1024	807	690	581	501	433	373	311	264

Sie lehren übrigens, dass für diese Säure das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bei keiner Temperatur gültig ist, aber mit steigender Temperatur mehr und mehr Geltung erlangt. Gegen die Ermittelungen des Herrn Euler bei gleichen Elektrolyten zeigen sich sehr erhebliche

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 517 (1898).

Abweichungen, namentlich in den Wärmetönungen r, die Herr **Schaller** gleichfalls berechnet hat. Diese haben bei ihm einen viel regelmässigeren Gang als bei dem erstgenannten. In allen Fällen nimmt r mit wachsender Temperatur algebraisch zu. Ich gebe die Tabelle vollständig, weil die Vergleichung mit den bereits mitgetheilten Zahlen von Interesse ist. Sie gilt für $10^{-8}\varphi = 1024$ und bezieht sich auf Grammcalorien:

	32,5	37,5	42,5	47,5	52,5	57,5	62,5° C.
o-Chlorbenzoësäure	+ 2496	+ 2726	+ 2909	+ 3051	+ 3253	+ 3297	+ 3462
o-Jodbenzoësäure .	+ 2574	+ 2973	+ 3122	+ 3225	+ 3313	+ 3400	+ 3519
Zimmtsäure . . .	— 353	— 71	+ 57	+ 182	+ 341	+ 489	+ 645
p-Toluylsäure . .	— 64	+ 211	+ 405	+ 551	+ 683	+ 825	+ 997
m-Toluylsäure . .	+ 12	+ 332	+ 498	+ 655	+ 787	+ 937	+ 1123
o-Toluylsäure . . .	+ 1567	+ 1860	+ 1961	+ 2069	+ 2103	+ 2334	+ 2479
m-Nitrobenzoësäure	— 296	+ 77	+ 226	+ 417	+ 583	+ 738	+ 917
o-Nitrobenzoësäure	+ 3327	+ 3684	+ 3700	+ 3878	+ 3928	+ 4067	+ 4199
Benzoësäure . . .	+ 106	+ 475	+ 583	+ 821	+ 915	+ 1135	+ 1242
Salicylsäure . . .	— 639	— 32	— 13	+ 61	+ 258	+ 449	+ 661
α-Bromzimmtsäure	+ 3482	+ 3661	+ 3757	+ 3920	+ 4053	+ 4162	+ 4335

Die Berechnung geschah nach der Näherungsformel

$$r = \frac{\overline{R}}{J}\left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_2}\right)(\log K_2 - \log K_1),$$

aus den zu zwei Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 zugehörigen Werten K_1, K_2 für eine Mitteltemperatur $\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$. Man sieht, dass bei allen Elektrolyten mit steigender Temperatur die Wärmetönung positiv wird, also mit der Dissociation Wärmeentwickelung verbunden ist [1]). Es wird nicht leicht sein, solche Ergebnisse zu deuten. Man würde eigentlich erwarten, dass mit wachsender Temperatur die Dissociation zunimmt, nicht abnimmt. So sollte also K mit wachsender Temperatur steigen und die Dissociationswärme als entwickelte Wärme mehr fallen und wohl in das negative übergehen. Die Rechnung auf Grund des **Ostwald**'schen Verdünnungsgesetzes ergiebt nach Herrn **Schaller**'s Versuchen gerade das entgegengesetzte: abnehmende Dissociation und zugleich steigende frei werdende Wärme. Wärmeentwickelung bei Dissociation an sich würde nicht auffallen dürfen, nachdem Herr **Arrhenius** gelegentlich seiner in Bd. 3, 1 dieses Werkes, S. 99 mitgetheilten Untersuchungen darauf hingewiesen hat, dass die thermische Dissociation freien Ozons,

[1]) Ich möchte hier bemerken, dass Herr **Jahn** in seinem Buche Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., 1905, S. 171 das Zeichen der **Schaller**'schen Zahlen im entgegengesetzten Sinne nimmt wie Herr **Schaller**, der freilich von Dissociationswärme spricht, aber absorbierte Wärme berechnet.



$2\,O_3 = O_2 + O_2 + O_2$, mit einer ausserordentlichen solchen Wärmeentwickelung verbunden ist. Aber dass trotz abnehmen sollender Dissociation steigende Wärmeentwickelung bestehen soll, macht gegen die Formeln sehr misstrauisch. Die Untersuchungen der Herren Jahn und Euler sind in dieser Hinsicht für die Ostwald'sche Beziehung erheblich günstiger. Ich weiss aber nicht, welche Einwendungen man gegen die Ergebnisse des Herrn Schaller zu erheben vermöchte. Andererseits ist es ja nicht ausgeschlossen, dass eine Formel als solche der Erfahrung in gewissen Fällen entspricht, dass ihr Differential aber zu der Erfahrung in Widerspruch tritt.

Ich komme nunmehr zu den Formeln, die man an Stelle der Ostwald'schen Formel hat setzen wollen. Davon ist eine grosse Zahl vorhanden. Die meisten haben kein theoretisches Interesse, sie geben sich als Interpolationsformeln, die sich der Erfahrung mehr oder weniger gut anpassen. Ich werde hier nach den theoretischen Entwickelungen in den Auseinandersetzungen kurz sein dürfen.

Beim Rechnen mit der Ostwald'schen Formel merkt man sehr bald, dass die Potenz von φ in ihr zu hoch ist. Herr Rudolphi[1]) ersetzte das φ durch $\sqrt{\varphi}$, schrieb also

$$6) \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{\varphi}} = K_R.$$

Wenig Formeln sind von ihrem Urheber so eingehend geprüft worden wie diese. Es darf auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Im Allgemeinen genügt sie der Erfahrung besser als die Ostwald'sche. So schwankt die Constante K_R für Kaliumchlorid, wofür die Ostwald'sche Constante K von 0,809 bis 0,012 fiel, wenn man von $10^{-3}\varphi = 10$ auf $10^{-3}\varphi = 10\,000$ überging, beim gleichen Uebergang nur von 1,68 bis 1,50. Andererseits ist aber kein Zweifel, dass auch diese Formel uns oft in Stich lässt. Man kann das aus Herrn Rudolphi's eigenen Berechnungen entnehmen. So bei den Elektrolyten HCl, $HClO_4$, HBr, HJ, $KClO_3$, und noch manchen anderen. Für Lösungen in anderen Stoffen als Wasser hat sich die Rudolphi'sche Formel gleichfalls vielfach nicht bewährt. Herr Walden[2]) stellt dieses fest für solche in Schwefeldioxyd, Herr Roth[3]) für solche in Mischungen aus Wasser und Aethylalkohol, für letztere auch Herr Schapire[4]). Ich führe bald einige Zahlen aus den von Herrn Roth ausgeführten Untersuchungen an, indem ich noch eine Spalte unter dem Namen des Herrn van't Hoff aufnehme, die ich sogleich erkläre.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 385 (1895). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 174 (1902). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 222 (1903). — [4]) Ibid. **49**, 537 (1904).

Herr van 't Hoff [1]) ändert nämlich die Rudolphi'sche Formel dahin, dass er in Ostwald's Gleichung auch $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2$ durch die neue Potenz $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}$ ersetzt. So erhält er

$$\text{7)} \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{\varphi}} = K_H$$

oder

$$\text{8)} \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3}}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 \varphi} = K_H^2,$$

was mit den von Herrn Ostwald benutzten Vernachlässigungen der Dissociationsgleichung

$$\text{9)} \qquad c_{12}^{-2} c_1^3 = K^2$$

entsprechen würde. Herr van 't Hoff meinte, dass die physikalische Bedeutung dieser Formel zur Zeit noch unklar sei. Aber die Formel besagt, dass, wie schon anderweitig bemerkt ist, zur Entstehung der Ionen immer je zwei Molekeln des Elektrolytes beitragen, und dass je aus zwei Molekeln drei Ionen hervorgehen. Es müssen dann freilich zwei dieser drei Ionen die halbe Werthigkeit des dritten Ion haben. Darin also läge die physikalische Bedeutung der van 't Hoff'schen Beziehung. Es zerfiele z. B. KCl nach dem Schema

$$\text{10)} \qquad KCl + KCl = K_2^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl',$$

oder nach dem vielleicht wahrscheinlicheren

$$\text{11)} \qquad KCl + KCl = Cl_2'' + K^{\cdot} + K^{\cdot},$$

und ähnlich jeder andere binäre Elektrolyt. Physikalisch möglich ist das wohl. Theoretisch verweise ich auf die Entwickelungen S. 672.

Herr van 't Hoff hat die Ergebnisse seiner Formel mit denen der Formel von Rudolphi für wässerige Lösungen verglichen. In den 71 zusammengestellten Fällen tritt, wie er sagt, bei 39 ein besserer Anschluss an die Erfahrung auf als nach der Rudolphi'schen Formel, in 13 ein gleich guter. Es bleiben also noch 19 Fälle übrig, in denen die letztere jener überlegen ist. Ich führe zur Vergleichung die Berechnungen für Silbernitrat nach den Beobachtungen des Herrn Rudolphi bei verschiedenen Temperaturen an:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 300 (1895).

$10^{-3}\varphi$	t° C.									
	25		30		40		50		60	
	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H
16	1,00	1,11	0,99	1,08	1,03	1,13	1,09	1,19	1,11	1,21
32	1,08	1,16	1,12	1,19	1,18	1,25	1,22	1,29	1,15	1,22
64	1,06	1,06	1,02	1,07	1,07	1,13	1,14	1,19	1,14	1,20
128	0,96	1,07	1,02	1,06	1,05	1,10	1,06	1,09	1,16	1,20
256	1,05	1,08	1,09	1,12	1,19	1,22	1,27	1,29	1,16	1,21
512	1,07	1,09	1,19	1,20	1,27	1,19	1,17	1,19	1,15	1,17

Hier passt in der That die van't Hoff'sche Gleichung unter 7) besser als die Rudolphi'sche; die mittleren Abweichungen Δ vom Mittel betragen:

°C.	Δ_R	Δ_H
25	0,032	0,030
30	0,062	0,025
40	0,082	0,050
50	0,062	0,056
60	0,013	0,012

In anderen Fällen eignet sich jedoch die Rudolphi'sche Formel erheblich besser zur Berechnung der Leitfähigkeiten als die van't Hoff'sche.

Ich führe die vorher angezeigten Beispiele an. Es ist für Kaliumchlorid in Mischungen aus Wasser und Aethylalkohol (S. 690):

$10^{-3}\varphi$	H_2O		H_2O + 8,0 Proc. Alkohol		H_2O + 20,3 Proc. Alkohol	
	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H
30	1,580	2,758	1,323	1,965	1,149	1,505
60	1,530	2,525	1,223	1,640	1,016	1,151
90	1,510	2,429	1,175	1,495	0,951	0,996
120	1,496	2,365	1,147	1,413	0,910	0,905
150	1,486	2,320	1,126	1,354	0,881	0,842
180	1,479	0,292	1,108	1,306	0,858	0,796
300	1,458	2,207	1,069	1,201	0,803	0,689
600	1,441	2,134	1,028	1,096	0,742	0,579

Noch ungünstiger für die van't Hoff'sche Beziehung sind die Ergebnisse, gleichfalls in Wasser-Aethylalkoholmischungen, nach den Versuchen des Herrn Schapire (S. 690). Auch diese seien angeführt, und zwar für Natriumchlorid:

$10^{-3}\varphi$	H_2O + 8,0 Proc. Alkohol		H_2O + 20,4 Proc. Alkohol		H_2O + 33,2 Proc. Alkohol	
	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H
30	1,1016	1,3892	0,9060	0,9620	1,1578	1,5263
300	1,0466	1,1685	0,8978	0,8550	1,0347	1,1274
900	1,0202	1,0738	0,8918	0,8241	1,0119	1,0568

Beide Grössen K_R und K_H sind variabel, aber K_H in viel höherem Maasse als K_R. Für Lösungen in Schwefeldioxyd ist nach Herrn Walden's Untersuchungen (S. 690) das Verhältniss das gleiche. Wir müssen daraus schliessen, dass der Zerfall in Ionen im Allgemeinen nicht nach dem aus der van 't Hoff'schen Formel sich ergebenden Schema unter 10) oder 11) erfolgt. Ob dieses Schema aber in einzelnen Fällen nicht Geltung hat, lässt sich von vornherein nicht sagen, denn ich werde später (S. 703) noch einiges Material beibringen, welches für die Geltung der van 't Hoff'schen Formel in gar nicht so engen Bereichen spricht.

Von Interesse ist zu bemerken, dass auch die Rudolphi'sche Grösse K_R für gewisse Elektrolyte mit wachsender Temperatur abnimmt. Herr Rudolphi selbst hat das insbesondere für Kaliumchlorat, Natriumnitrat, Magnesiumsulfat und noch für mehrere andere Verbindungen durch Berechnung nachgewiesen. In wenigen Fällen, so bei $BaCl_2$, scheint K_R stetig zu wachsen. Bei vielen Elektrolyten tritt erst ein Fallen der Grösse ein und dann mit weiter zunehmender Temperatur wieder ein Ansteigen. In dieser Beziehung also dürfte die Rudolphi'sche Formel den gleichen Bedenken unterliegen wie die Ostwald'sche; und es ist leicht einzusehen, dass das gleiche auch für die van 't Hoff'sche Formel gilt. Man wird hiernach auch bei diesen beiden Formeln aus der etwaigen Anwendbarkeit ihrer selbst auf die Erfahrung nicht auch auf die Anwendbarkeit ihres Differentiales schliessen dürfen.

Wie die van 't Hoff'sche Formel zu deuten ist, habe ich bereits hervorgehoben. Was die Erklärung der Rudolphi'schen Beziehung anbetrifft, so könnte sie nach den gegebenen theoretischen Entwickelungen nur aus Associationen gewonnen werden. Aber es ist mir nicht gelungen, eine bestimmte Art der Dissociation und Polymerisation abzuleiten, die zu dieser Formel zu führen vermöchte. Ebenso versagte die Annahme einer Hydratation und Hydrolyse. Es kann darum der Rudolphi'schen Formel wohl nur der Charakter einer Interpolationsformel zugeschrieben werden, während die van 't Hoff'sche Formel grundsätzliche Bedeutung hat. Indessen ist in höheren Verdünnungen $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ von 1 nur wenig verschieden, so dass es nicht von Bedeutung ist, wenn man in der Rudolphi'schen Gleichung $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2$ ersetzt durch $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}$; dann hat man aber die deutbare van 't Hoff'sche Beziehung.

Herr F. Kohlrausch [1]) giebt der van 't Hoff'schen Formel unter 9) eine besondere Gestalt und gelangt dann zu einer neuen Deutung. Zieht man die dritte Wurzel, so geht die Gleichung über in

12) $$\frac{c_1}{c_{12}} = \frac{A}{c_{12}^{1/3}},$$

nun entspricht $c_{12}^{1/3}$ der linearen Dichtigkeit des unzersetzten Elektrolyts in der Lösung, also umgekehrt dem mittleren Abstande r_{12} der Molekeln dieses Elektrolyts. Und so hätten wir

13) $$\frac{c_1}{c_{12}} = Const\, r_{12}.$$

„Dies wäre zweifellos eine überraschend einfache Beziehung."

Ich komme auf diese Gleichungen sofort zurück. Von der van 't Hoff'schen Gleichung habe ich noch zu erwähnen, dass Herr Bousfield [2]) sie in der Form schreibt:

14) $$\frac{\left(\frac{\alpha}{h}\right)^3}{\left(\frac{1-\alpha}{h}\right)^2} = K, \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Ueber den Sinn der Einführung der Grösse h habe ich schon gesprochen (S. 640). An der Bedeutung der van 't Hoff'schen Formel selbst wird durch sie nichts geändert.

Kehren wir zu Herrn Kohlrausch's Gleichung unter 13) zurück, so ergiebt sie, da r proportional $N_{12}^{-1/3}$ sein wird

15) $$\frac{c_1}{c_{12}} = A\, N_{12}^{-1/3}$$

und weiter zu Folge der Gleichungen unter 50) auf S. 668

16) $$\frac{\alpha}{1-\alpha} = A\, N_{12}^{-1/3},$$

oder auch

17) $$\frac{1-\alpha}{\alpha} = B\, N^{1/3},$$

woraus man findet

18) $$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{1}{1 + B\, N^{1/3}},$$

so dass man geneigt wäre, für stärkere Verdünnungen als Interpolationsformel anzusetzen

19) $$\lambda = \lambda_\infty - a\, N^{1/3} = \lambda_\infty - a \sqrt[3]{\eta} = \lambda_\infty - a \sqrt[3]{\frac{1}{\varphi}}.$$

Diese von Herrn Kohlrausch [3]) zuerst angenommenen Gleichungen genügen für grössere Verdünnungen und werden auch vielfach an-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 662 (1895). — [2]) Ibid. **53**, 262 (1905). — [3]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

gewandt, wofür Beispiele schon angeführt sind (S. 657). Wie genau sie sich der Erfahrung anschliessen, sieht man aus den vom Urheber derselben mitgetheilten Vergleichsreihen, wegen deren ich jedoch auf die Originalarbeit verweise [1]). Ich hebe nur hervor, dass die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung für KCl, NaCl, LiCl und andere Elektrolyte in Wasser bei Verdünnungen von $10^{-3}\varphi = 10000$ bis selbst herab zu $10^{-3}\varphi = 10$ im Durchschnitt kaum einige Zehntel der Beträge des Leitvermögens erreichen. Für grössere Concentrationen wird dann die Formel freilich, wie ja alle anderen, unbrauchbar.

In ihrer Einfachheit scheinen die Kohlrausch'schen Formeln unter 19) von allen bisher aufgeführten die zweckmässigsten zur Darstellung der Leitfähigkeit innerhalb gewisser Gebiete zu sein. Später hat Herr F. Kohlrausch noch andere Darstellungen gewählt, in denen er sich mehr der Rudolphi'schen Formel anschloss. Die umfassendste von ihm benutzte lautet

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}} = A\eta^{-1/2} \tag{20}$$

oder

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p} = C\eta^{1/2}, \tag{21}$$

was sich von der Rudolphi'schen Formel durch den Exponenten p von $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ an Stelle von 2 unterscheidet. In mehreren Abhandlungen [2]) beweist der genannte Forscher, dass diese Beziehung für sehr viele Salze innerhalb der Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 10000$ bis $10^{-3}\varphi = 10$ oder 5 die Beobachtungen auffallend gut wiedergiebt.

Schreibt man die letzte Gleichung in der Form

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^p} = c\sqrt{1000\,\eta}, \tag{22}$$

so hat man nach ihm folgendes Werthsystem für Elektrolyte in wässeriger Lösung (siehe folgende Tabelle):

Die Grösse B entspricht der Grösse $\frac{1}{K}$ der Ostwald'schen Gleichung. Für uns von besonderem Interesse sind die Zahlenwerthe für p. In der Ostwald'schen und der Rudolphi'schen Gleichung hat man $p = 2$, in der van't Hoff'schen $p = \frac{3}{2}$. Hier liegt p zwischen

---

[1]) Wied. Ann. 50, 394 (1893). — [2]) In den Sitzungsberichten der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften 1900, S. 1006; 1902, S. 586; 1904, S. 1215.

Substanz	λ_∞	p	1000 c	B
KCl	130,10	3,280	0,010 870	0,7190
NaCl	108,99	2,649	0,3367	0,7707
LiCl	98,88	2,265	2,3820	0,7957
KNO_3	126,50	1,640	33,290	0,7372
$NaNO_3$	105,33	1,944	9,628	0,7814
$LiNO_3$	95,18	2,322	1,9700	0,8142
KJO_3	98,49	1,485	100,76	0,8247
$NaJO_3$	77,42	1,285	275,0	0,9498
$LiNO_3$	67,36	1,183	471,7	1,0192
KBr	132,30	3,725	0,001 25	0,7556
KJ	131,1	4,30	0,000 077 9	0,7558
KSCN	121,30	3,38	0,008 207	0,7479
$KClO_3$	119,70	1,86	12,54	0,7682
KF	111,35	2,36	1,219	0,7402
NaF	90,15	1,64	47,19	0,8415
TlF	112,50	1,60	44,44	0,7735
TlCl	131,47	— 1,42	101 600 000	0,7572
$TlNO_3$	127,75	0,616	4916	0,9611
$AgNO_3$	115,80	1,17	334,4	0,7501
CsCl	133,60	2,70	0,1810	0,744
RbCl	133,00	2,60	0,2705	0,677
$BaCl_2$	121,40	2,66	0,5983	1,7247
$Ba(NO_3)_2$	117,75	1,251	520,44	1,7226
$Sr(NO_3)_2$	113,70	1,68	64,84	1,6209
$CaCl_2$	117,50	2,65	0,6481	1,6875
$Ca(NO_3)_2$	113,85	1,935	19,50	1,6319
$MgCl_2$	111,40	2,430	1,9067	1,6118
$Pb(NO_3)_2$	123,30	1,073	1371,1	1,9485
H_2SO_4	133,50	1,85	26,9	1,7235
Li_2SO_4	101,98	1,429	256,76	1,8672
$K_2C_2O_4$	128,5	2,15	6,04	1,6079

etwa + 4,3 und — 1,4. Nichts kann wohl deutlicher darauf hinweisen, dass man es in keiner der bisherigen Formeln mit einer theoretisch wirklich zulänglichen Beziehung zu thun hat. Und so fasst auch Herr F. Kohlrausch die Sache auf. Es handelt sich lediglich um Interpolationsformeln. Der Genannte bemerkt noch, dass, wiewohl die obige Gleichung unter 22) der Erfahrung innerhalb der bezeichneten Grenzen sich ausgezeichnet anpassen lässt, doch systematische Abweichungen gegen diese insofern verbleiben, als für hohe Verdünnungen die Leitfähigkeit grösser berechnet wird als die Beobachtung ergiebt, für geringe Verdünnungen durchschnittlich kleiner. Ich will nur ein typisches Beispiel anführen, bei dem die Abweichungen auch an sich viel grösser sind als bei allen anderen Elektrolyten. Es betrifft Lösungen von K_2CrO_4. Man hat:

$10^{-3}\varphi$	10 000	5000	2000	1000	500	200	100	50	20	10	5
λ . .	125,16	124,90	123,89	122,52	120,53	116,80	112,89	108,13	100,83	94,84	88,62
Δ . .	— 1,31	— 0,79	— 0,30	— 0,07	+ 0,07	+ 0,16	+ 0,02	— 0,15	— 0,15	+ 0,17	+ 0,47

Δ bedeutet die Abweichung im Sinne Beobachtung weniger Berechnung.

Die obigen Elektrolyte sind ein- und einwerthige und ein- und zweiwerthige. Für zwei- und zweiwerthige benutzt Herr Kohlrausch die einfachere Formel

$$\lambda_\infty - \lambda = P(1000\,\eta)^{1/2} \tag{23}$$

und findet:

Substanz	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$CuSO_4$
λ_∞	114,58	114,71	115,49	115,30
P	464,10	515,92	561,41	527,53

mit einem Geltungsbereiche der Formel von etwa $10^{-3}\varphi = 10000$ bis $10^{-3}\varphi = 5000$. Das ist kein grosses Bereich.

Andere Herren haben noch andere Formeln aufgestellt, indem sie die Ostwald'sche Gleichung noch weiter verallgemeinerten und änderten. Herr Storch[1]) bringt die Grösse φ der Ostwald'schen Gleichung aus dem Nenner in den Zähler und schreibt für $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2$ mit Herrn F. Kohlrausch allgemeiner $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p$, so gewinnt er die Beziehung

$$K\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p = \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty\,\varphi}. \tag{24}$$

λ_∞ betrachtet auch Herr Storch als unbekannte Grösse. Seine Formel enthält also drei zu bestimmende Constanten, wodurch sie sich, wie der Genannte nachweist, der Erfahrung hinreichend anpassen lässt. Die Formel aber unterscheidet sich im Wesen von der Ostwald'schen Beziehung, da in ihr φ mit dem entgegengesetzten Exponenten vertreten ist, wie in dieser. Ich hebe dieses nochmals hervor, weil mir in dieser Hinsicht Missverstände vorhanden zu sein scheinen[2]). Theoretisch ist der Fall, wie früher nachgewiesen (S. 671 ff.), zulässig.

Herr Euler[3]) und nach ihm Herr Bancroft[4]) hat die Ostwald'sche Gleichung entsprechend einer Dissociationsgleichung

$$\frac{c_1{}^q}{c_{12}} = K_E \tag{25_1}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 13 (1896). — [2]) Vergl. Euler, ibid. **29**, 603 (1899). — [3]) l. c. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 188 (1899).

angesetzt, nämlich

$$25_2)\qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^q}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)\varphi^{q-1}} = K_E.$$

Diese Formel ist eine theoretische; eine Molekel des Elektrolyts würde danach in q Ionen zerfallen. Wenn man behufs ersten Vergleichs mit der Erfahrung $\lambda_\infty = \lambda_{10^{-3}\varphi = 10000}$ ansetzt, so findet der erstere

für KCl	bei 0° C. . . .	$q = 1{,}434$	$K_E = 2{,}421$
	„ 18° C. . .	$q = 1{,}418$	$K_E = 2{,}360$
	„ 70,5° C. . .	$q = 1{,}350$	$K_E = 1{,}891$
für $AgNO_3$	bei 18° C. . .	$q = 1{,}57$	$K_E = 1{,}081$
	„ 70,5° C. . .	$q = 1{,}50$	$K_E = 1{,}019$

Dabei stimmen die Werthe der K für verschiedene Verdünnungen, $10^{-3}\varphi = 10000$ bis $10^{-3}\varphi = 5$, ganz gut mit einander überein. In beiden Fällen aber ist $q < 2$, nämlich ungefähr $^3/_2$ wie in der van't Hoff'schen Gleichung. Rechnungen für 16 andere ein- und einwerthige Elektrolyte ergaben immer $q < 2$, nämlich bei 18° C. zwischen 1,42 und 1,74. Mit wachsender Temperatur scheinen q und K_E zu fallen.

Aehnlich sind die numerischen Ergebnisse, zu denen Herr Bancroft gelangt ist. Doch zeigt sich deutlich, dass auch die neue Formel nicht zureicht. Ich gebe hier eine etwas vollständigere Zusammenstellung für K_E. Die Temperatur ist 18° C., die λ sind aus den Angaben des Herrn F. Kohlrausch in seinem oft genannten, mit Herrn Holborn herausgegebenen Buche entnommen:

$10^{-3}\varphi$	KCl $q = 1{,}36$	NaCl $q = 1{,}48$	LiCl $q = 1{,}45$	NH_4Cl $q = 1{,}48$	KJ $q = 1{,}38$	KNO_3 $q = 1{,}47$	$NaNO_3$ $q = 1{,}44$	$AgNO_3$ $q = 1{,}55$	HCl $q = 1{,}4$	KOH $q = 1{,}4$
10 000	2,74	2,16	2,38	1,70	2,28	1,18	1,13	0,73	—	—
5 000	2,85	1,60	1,82	1,88	2,52	1,11	1,21	0,83	—	—
2 000	2,85	1,55	1,55	1,82	2,70	1,38	1,28	0,87	—	—
1 000	2,93	1,55	1,49	1,76	2,80	1,50	1,38	1,01	3,42	2,66
500	2,90	1,48	1,47	1,66	2,91	1,51	1,39	1,04	4,05	2,49
200	2,70	1,47	1,45	1,63	2,79	1,64	1,47	1,07	4,29	2,99
100	2,62	1,45	1,53	1,67	2,56	1,63	1,51	1,07	4,19	3,16
50	2,54	1,45	1,45	1,71	2,55	1,61	1,58	1,07	4,58	3,20
20	2,46	1,48	1,46	1,72	2,54	1,55	1,66	1,08	4,45	3,09
10	2,39	1,58	1,45	1,75	3,59	1,49	1,63	1,09	4,07	3,05
5	2,39	1,66	1,46	1,91	2,68	1,50	1,58	1,10	4,10	3,06
2	2,52	1,70	1,43	2,26	2,90	1,52	1,51	1,10	4,13	3,24
1	2,68	1,72	1,34	2,51	3,31	1,42	1,37	1,05	3,32	2,99
0,5	2,72	1,55	1,07	2,87	3,64	1,28	1,08	0,90	2,19	2,30
0,2	—	0,87	0,61	2,82	2,52	—	0,70	0,62	0,86	1,37
0,1	—	—	0,13	—	—	—	—	0,40	0,23	0,30

Die Formel genügt hiernach durchschnittlich im Verdünnungsbereiche $10^{-3}\varphi = 2000$ bis $10^{-3}\varphi = 10$, in einzelnen Fällen auch

in höheren Verdünnungen. Meist jedoch zeigt K_E selbst in diesem, doch ziemlich engen Geltungsbereiche noch einen bestimmten Gang. Der Exponent q ist auch nach diesen Angaben kleiner als 2 und auch kleiner als $^3/_2$, jedoch vom van 't Hoff'schen Exponenten $^3/_2$ nur wenig verschieden. Für HCl und KHO findet die Formel nur in einem ganz beschränkten Gebiete Anwendung, etwa von $10^{-3}\varphi = 200$ bis $10^{-3}\varphi = 10$.

Eine von allen bisherigen Gleichungen ganz abweichende Formel hat Herr Schükarew [1]) aufgestellt und thermodynamisch zu begründen gesucht. Er führt eine neue Energieart ψ ein, welche erforderlich ist, einem Körper die Leitfähigkeit gleich Eins zu ertheilen. Nach der Gleichgewichtsbedingung muss dann für ein System von Substanzen mit solchen Energien ψ_1, ψ_2, ψ_3, ... und den Leitfähigkeiten λ_1, λ_2, λ_3, ... sein

$$26)\qquad \lambda_1 d\psi_1 + \lambda_2 d\psi_2 + \lambda_3 d\psi_3 + \cdots = 0.$$

Der Genannte nimmt nun an, dass die ψ nur von den Leitungsfähigkeiten abhängen. Wenn dann letztere ihrerseits von einander unabhängig sind (unter Substanz ist dann ein Ionenpaar verstanden), hat man für zwei Substanzen

$$27)\qquad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_2} = 0.$$

Da eine Unabhängigkeit der ψ von den λ zu nichts führen soll, setzt Herr Schükarew

$$28)\qquad \begin{cases} \lambda_1 \dfrac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_1} = A_1, & \lambda_2 \dfrac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = -A_1; \\ \lambda_1 \dfrac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} = -A_2, & \lambda_2 \dfrac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_2} = A_2, \end{cases}$$

wodurch die obigen Gleichungen identisch erfüllt sind. Die A können von den λ bestimmt sein, sie werden jedoch als constant angesehen. Dann folgt

$$29)\qquad \psi_1 - \psi_1^{(0)} = A_1 \log \frac{\lambda_1}{\lambda_1^{(0)}}, \quad \psi_2 - \psi_2^{(0)} = A_2 \log \frac{\lambda_2}{\lambda_2^{(0)}}.$$

Aber die A können gar nicht von den λ unabhängig sein, was Herrn Schükarew entgangen ist. Die Differentiation der Gleichungen unter 27) ergiebt nämlich

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} + \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} + \lambda_2 \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} = 0,$$

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \lambda_2 \partial \lambda_1} + \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} + \lambda_2 \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \lambda_2 \partial \lambda_1} = 0.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 726 (1899).

Also nach Subtraction

30) $$\frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2},$$

d. h.

31) $$\frac{A_1}{\lambda_2} = \frac{A_2}{\lambda_1},$$

wie auch aus den Gleichungen unter 28) unmittelbar folgt.

Da nun die Grössen λ_1, λ_2 in gar keiner Beziehung zu einander stehen sollen, muss man

32) $$A_1 = C\lambda_2, \quad A_2 = C\lambda_1$$

ansetzen, woselbst C eine universelle Constante wäre. Hiernach sind die Schükarew'schen Formeln unter 29) nicht zulässig und die Gleichungen unter 28) ergeben

33) $$\frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_1} = C\frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} = -C; \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_2} = C\frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = -C.$$

Diese Gleichungen aber können nur mit $C = 0$ erfüllt werden, sonst hätte man

34) $$\lambda_2 d\lambda_1 - \lambda_1 d\lambda_2 = 0,$$

was unzulässig ist, da die λ ja als unabhängig von einander angenommen sind. Also können die ψ doch nicht von den λ abhängig sein. Und damit fällt die Theorie, was deshalb nicht unangenehm ist, weil die Gleichungen, die Herr Schükarew aus ihr hat ableiten zu können geglaubt, nicht der Dissociationslehre entsprechen.

Die Grundgleichung der Schükarew'schen Theorie unter 26) wird aber richtig sein. Ich will darum zeigen, was sich aus ihr noch etwa erschliessen lässt.

Man muss in ihr die ψ als von Temperatur, Druck und Concentrationen abhängig ansehen. Sind letztere $c_1, c_2, c_3, \ldots$ und handelt es sich um ein isopiestisch-isothermisches Gleichgewicht, so wird man hiernach haben

35) $$dc_1 \Sigma \frac{\partial \psi_x}{\partial c_1}\lambda_x + dc_2 \Sigma \frac{\partial \psi_x}{\partial c_2}\lambda_x + dc_3 \Sigma \frac{\partial \psi_x}{\partial c_3}\lambda_x + \cdots = 0.$$

Da nur die Ionen leiten, so möchte man die ψ auf diese beziehen, nicht, wie Herr Schükarew es thut, auf die Elektrolyte. Doch kann man allerdings in Zweifel sein, denn es handelt sich um Energien, die Substanzen gewisse Eigenschaften verleihen sollen, und es ist die Auffassung ebenso möglich, dass die Elektrolyte die Eigenschaften in stromleitende Ionen zu zerfallen erhalten sollen, wie die, dass die fertigen Ionen — etwa durch Ertheilung von Ladungen und der Möglichkeit, Reibung zu überwinden — fähig zu machen sind, den Strom zu leiten.

Bezieht man jedoch in der That die ψ auf die Elektrolyte, so wäre bei einem Elektrolyt in Lösung



$$36)\qquad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} d c_1 = 0.$$

Das würde zu nichts führen. Anders, wenn es sich um die Ionen handelt. Für einen binären Elektrolyten in Lösung ist dann

$$37)\qquad \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_1}\right) d c_1 + \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_2}\right) d c_2 = 0.$$

Jedes der ψ ist an sich Function der beiden Concentrationen c_1, c_2 und auch der Concentration c_0 des Lösungsmittels und derjenigen c_{12} des unzersetzten Theiles des Elektrolyten. In erster Näherung darf man wohl annehmen, dass ψ_1 von c_2, ψ_2 von c_1 unabhängig ist, d. h. die Ionen sich gegenseitig nicht beeinflussen. Dann ist

$$38)\qquad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} d c_1 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_2} d c_2 = 0$$

oder wegen $\frac{c_1}{n_1} = \frac{c_2}{n_2}$

$$39)\qquad n_1 \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} + n_2 \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_2} = 0.$$

Setzen wir

$$40)\qquad n_1 \psi_1 = \psi_1', \quad n_2 \psi_2 = \psi_2',$$

so geht die Gleichung über in

$$41)\qquad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1'}{\partial c_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2'}{\partial c_2} = 0,$$

und man hat für das Verhältniss der Leitfähigkeiten der beiden Ionen

$$42)\qquad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\lambda^{\cdot}}{\lambda'} = -\frac{\frac{\partial \psi_2'}{\partial c_2}}{\frac{\partial \psi_1'}{\partial c_1}}.$$

Diese Beziehung ist als solche nicht ohne Interesse, leider lässt sie sich ohne Hypothesen nicht weiter behandeln. Letztere liegen nahe genug, doch hat es gegenwärtig keinen rechten Werth, sie einzuführen. Eines aber erhellt aus der Entwickelung, dass man nämlich auf diesem Wege nicht zu einer dem Verdünnungsgesetz entsprechenden Beziehung zu gelangen vermag.

Endlich hebe ich hervor, dass man versucht hat, die **Arrhenius**'sche Gleichung für die vernachlässigte Reibung zu corrigiren und dann erst in die Dissociationsgleichung einzuführen. Nach den Entwickelungen auf S. 614 hat man gemäss Formel 8) in der That genauer

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{\varrho}{\varrho_\infty}.$$

Indessen sind zusammengehörige Beobachtungen nur in sehr geringer Zahl vorhanden. Die Herren Pissarjewsky und Lemcke[1]) haben einige Zahlen mitgetheilt. Dabei bedeuten noch α, K die nach der uncorrigirten Arrhenius'schen Formel berechneten Werthe von α und K, α', K' die nach der corrigirten Formel. Die Zahlen beziehen sich auf eine Lösung von Natriumchlorid in einer Mischung von Wasser mit 9,87 Gew.-Proc. Glycerin. Als Grenzwerth für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist die grösste beobachtete Leitfähigkeit gewählt, die bei $10^{-3}\varphi = 1024$ eintrat, mit $\lambda_\infty = 101{,}75$. Dementsprechend wurde auch $\varrho_\infty = \varrho_{1024}$ gesetzt. So fand sich also:

$10^{-3}\varphi$	ϱ	λ	α	α'	K	K'
16	1,2913	89,7	88,16 Proc.	88,45 Proc.	0,410	0,423
32	1,2839	92,8	91,20 „	90,97 „	0,295	0,287
64	1,2887	95,65	94,01 „	94,12 „	0,231	0,236
128	1,2822	97,55	95,87 „	95,51 „	0,174	0,158
256	1,2881	98,95	97,25 „	97,32 „	0,135	0,140
512	1,2778	101,2	99,46 „	98,75 „	0,378	0,155
1024	1,2871	101,75	—	—	—	—
2048	—	101,4	—	—	—	—

Viel ist nicht gewonnen, wie man sieht; doch sind die drei letzten Zahlen für K' allerdings eher als einander hinlänglich gleich zu bezeichnen wie die entsprechenden für K. Und das heben die genannten Herren besonders hervor. Zweifellos ist die für Reibung corrigirte Arrhenius'sche Formel vor der uncorrigirten vorzuziehen.

d) Jahn's Erweiterung der Dissociationstheorie.

Ich habe nun noch die wegen ihres hervorragenden[2]) Urhebers wichtige Theorie von Jahn[3]) darzulegen. Diese greift in die Dissociationslehre selbst ein, indem die in dieser Lehre angewendeten Darstellungen der Energie, Entropie und Potentiale eine scheinbare Erweiterung erfahren, auf die zunächst einzugehen ist.

Wir haben die Energie eines Systems von Substanzen (Lösungsmittel, Elektrolyte, Ionen) als Summe der Energien dieser einzelnen Substanzen aufgefasst und gesetzt

$$1)\qquad M\,U = M_0\,U_0 + M_1\,U_1 + M_2\,U_2 + \cdots$$

Die U, U_0, U_1, U_2, ... beziehen sich auf Masseneinheiten und auf denjenigen Zustand der Substanzen, in dem sie sich im System befinden. Die M sind lediglich Factoren, um von der Masseneinheit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 477 (1905). — [2]) Leider nunmehr auch Dahingegangenen. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 490 (1901); 41, 275 (1902), Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., 1905, S. 115 u. a. a. O.

zu den wirklichen Massen überzugehen und die U können von den M in keiner Weise abhängen. Auch ist ein anderer Uebergang von den Werthen der Energien für Masseneinheit zu den Werthen für die wirklichen Massen als durch Multiplication mit den Massen physikalisch undenkbar. Und da es sich doch um Energien handelt, die nur additiv auftreten, möchte man die obige Darstellung als vollständig ansehen und einer Erweiterung physikalisch nicht fähig. Wenn also eine solche gleichwohl Platz greifen soll, kann sie nur die besondere Darstellung der U betreffen.

Wir hatten nun nicht festgestellt, ob und in welcher Weise die U von den Molekelnzahlen abhängig sind. Demgegenüber setzt Jahn, wenn wir uns auf die molecularen Energien $\mathfrak{U}_1$, $\mathfrak{U}_2$, $\mathfrak{U}_3$ beziehen,

$$2)\quad \begin{cases} \mathfrak{U}_1 = \mathfrak{U}_1^{(0)} + \frac{N_1}{N_0}\mathfrak{U}_1^{(1)} + \frac{N_2}{N_0}\mathfrak{U}_1^{(2)} + \frac{N_3}{N_0}\mathfrak{U}_1^{(3)} + \cdots \\ \mathfrak{U}_2 = \mathfrak{U}_2^{(0)} + \frac{N_1}{N_0}\mathfrak{U}_2^{(1)} + \frac{N_2}{N_0}\mathfrak{U}_2^{(2)} + \frac{N_3}{N_0}\mathfrak{U}_2^{(3)} + \cdots \\ \mathfrak{U}_3 = \mathfrak{U}_3^{(0)} + \frac{N_1}{N_0}\mathfrak{U}_3^{(1)} + \frac{N_2}{N_0}\mathfrak{U}_3^{(2)} + \frac{N_3}{N_0}\mathfrak{U}_3^{(3)} + \cdots \end{cases}$$

Die $\mathfrak{U}_1^{(0)}$, $\mathfrak{U}_2^{(0)}$, $\mathfrak{U}_3^{(0)}$, ... sind die Energien, die wir bisher als solche verwendet haben, die anderen $\mathfrak{U}$ sind die neu eingeführten. Jahn meint, die Energien $\mathfrak{U}^{(0)}$ (in seiner Bezeichnungsweise u, u_1, u_2, u_3, ...) „geben offenbar Energiegrössen, die von der Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels unter einander, sowie von den Wechselwirkungen zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und den gelösten Molekeln abhängen. Die Energiegrössen $\mathfrak{U}_x^{(x)}$ (in seiner Bezeichnungsweise u_{11}, u_{22}, u_{33}, ...) hängen ab von den Wirkungen zwischen den gleichartigen gelösten Molekeln. Und endlich die Energiegrössen $U_x^{(i)}$ (in seiner Bezeichnungsweise u_{12}, u_{13}, u_{23}, ...) von den Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen gelösten Molekeln". Herr Planck ist der gleichen Ansicht [1]). Ich gestatte mir darum und wegen der Wichtigkeit der Sache hierzu folgende Bemerkung zu machen.

Von dem kinetischen Theil der Energien ist dabei selbstverständlich abgesehen, denn dieser erwächst bei jeder Substanz nur aus dieser Substanz allein, ohne jede Mitwirkung irgend einer anderen Substanz. Auf diesen also kann sich die Erweiterung nicht beziehen und wir haben ihn von der Betrachtung auszuschliessen, und uns nur mit der potentiellen inneren Energie zu beschäftigen.

Nehmen wir nun an, dass diese innere Energie der Lösung aus der Energie irgend welcher Kraftwirkungen zwischen den einzelnen Molekeln herrührt, so haben wir beispielsweise für die Substanz, die durch den Index 1 gemeint ist, für die Volumeneinheit:

---

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, 2. Aufl., 1905, S. 218, 250 bis 257.

Eigenenergie . . . . $\frac{1}{2} N_1 N_1 m_1 m_1 F_{11}$,
Energie in Folge Anwesenheit von Lösungsmittel . $N_1 N_0 m_1 m_0 F_{10}$,
" " " " " Substanz 2 . . $N_1 N_2 m_1 m_2 F_{12}$,
" " " " " " 3 . . $N_1 N_3 m_1 m_3 F_{13}$
u. s. f.

woselbst die m Moleculargewichte, die F Energiefunctionen sind (der Substanz 1 auf sich selbst, des Lösungsmittels auf diese Substanz 1, der Substanz 2 auf diese Substanz 1 u. s. f.). Die gesammte potentielle Energie ergiebt sich hiernach zu

$$3)\quad P_1 = N_1 m_1 (\tfrac{1}{2} N_1 m_1 F_{11} + N_0 m_0 F_{10} + N_2 m_2 F_{12} + N_3 m_3 F_{13} + \cdots),$$

also auf Masseneinheit der Substanz 1 bezogen

$$4)\quad \frac{P_1}{N_1 m_1} = \tfrac{1}{2} N_1 m_1 F_{11} + N_0 m_0 F_{10} + N_2 m_2 F_{12} + N_3 m_3 F_{13} + \cdots$$

Die Grössen $N_1 m_1$, $N_0 m_0$, $N_2 m_2$, $N_3 m_3$, ... bedeuten die Dichten der Substanz 1, des Lösungsmittels, der Substanz 2, der Substanz 3, ... innerhalb der Lösung. Bezeichnen wir diese besonderen Dichten mit δ_1, δ_0, δ_2, δ_3, ..., so wäre hiernach

$$5)\quad \frac{P_1}{N_1 m_1} = \tfrac{1}{2}\delta_1 F_{11} + \delta_0 F_{10} + \delta_2 F_{12} + \delta_3 F_{13} + \cdots$$

und ebenso, allgemein für eine Substanz i

$$6)\quad \frac{P_i}{N_i m_i} = \tfrac{1}{2}\delta_i F_{ii} + \delta_0 F_{i0} + \delta_1 F_{i1} + \cdots$$
$$+ \delta_{i,\,i-1} F_{i,\,i-1} + \delta_{i\,i+1} F_{i\,i+1} + \cdots;\quad i = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots$$

Nun fügen wir den kinetischen Theil hinzu, der, wie gesagt, nur durch die betreffende Substanz selbst bestimmt sein kann, und der T_i heissen soll, so erhalten wir

$$7)\quad U_i = T_i + \tfrac{1}{2}\delta_i F_{ii} + \delta_0 F_{i0} + \delta_1 F_{i1} + \cdots$$
$$+ \delta_{i,\,i-1} F_{i,\,i-1} + \delta_{i,\,i+1} F_{i,\,i+1} + \cdots$$

Hier ist von Gliedern, die mit Concentrationen multiplicirt sind, gar keine Rede. Die F sind charakteristische Functionen der einzelnen Substanzen, wie sie eben bei Energieberechnungen immer und überall auftreten. Sie ändern sich selbstverständlich, wenn die Concentration sich ändert, aber nicht weil die Concentration sich ändert. Will man die δ nicht mit den F verschmelzen, sondern für sich als $N_0 m_0$, $N_1 m_1$, $N_2 m_2$, $N_3 m_3$, ... schreiben, so ist

$$8)\quad \begin{aligned} M U = {} & M_0 (\tfrac{1}{2} N_0 m_0 F_{00} + N_1 m_1 F_{01} + N_2 m_2 F_{02} + \cdots + N_0 m_0 T_0) \\ & + M_1 (\tfrac{1}{2} N_1 m_1 F_{11} + N_0 m_0 F_{10} + N_2 m_2 F_{12} + \cdots + N_1 m_1 T_1) \\ & + M_2 (\tfrac{1}{2} N_2 m_2 F_{22} + N_0 m_0 F_{20} + N_1 m_1 F_{21} + \cdots + N_2 m_2 T_2), \\ & + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

was grundsätzlich gleichbedeutend ist mit der Gleichung

$$9)\quad MU = M_0(\tfrac{1}{2}\delta_0 F_{00} + \delta_1 F_{01} + \delta_2 F_{02} + \delta_3 F_{03} + \cdots + \delta_0 T_0)$$
$$+ M_1(\tfrac{1}{2}\delta_1 F_{11} + \delta_0 F_{10} + \delta_2 F_{12} + \delta_3 F_{13} + \cdots + \delta_1 T_1)$$
$$+ M_2(\tfrac{1}{2}\delta_2 F_{22} + \delta_0 F_{20} + \delta_1 F_{21} + \delta_3 F_{23} + \cdots + \delta_2 T_2)$$
$$+ \cdots\cdots\cdots\cdots$$

Wir betrachten noch die anderen Grössen, Entropie und thermodynamisches Potential. Die Entropie ist von der Art einer Energie dividirt durch eine Temperatur. Das Product aus Entropie und Temperatur wird also eine Energieart sein und für ein System sich additiv verhalten. Hiernach müssen wir schreiben

$$M(\vartheta S) = M_0 \vartheta S_0 + M_1 \vartheta S_1 + M_2 \vartheta S_2 + M_3 \vartheta S_3 + \cdots$$

Jahn macht in Bezug auf die S die gleichen Annahmen wie in Bezug auf die U. Da wir die Function, welche Entropie bedeutet, nicht kennen, für sie eine moleculartheoretische rationelle Darstellung nicht besitzen, so steht es allerdings bei dieser frei, beliebige Annahmen zu machen. Indessen sind die ϑS, wie bemerkt, Energien. Also ist es wohl gerechtfertigt, für sie dieselbe Darstellung zu wählen, die den Energien U zukommt, nur mit anderen Functionen als die F, etwa mit solchen G.

Und ganz dasselbe gilt für das thermodynamische Potential Φ, das ja eine Energie ist. Kurz, man bekommt auf diese Weise eigentlich absolut nichts neues, sondern nur die früheren Planck'schen Formeln wieder. Man erfährt nur, was auch von vornherein klar ist, dass die Grössen alle lineare Functionen der Dichten der einzelnen Substanzen — wie diese sich eben im System befinden — sind. Im Uebrigen aber ist schon auch bei der einfachen Planck'schen Darstellung, wie ich gegen den Urheber dieser Darstellung, Herrn Planck selbst, betonen muss, dem Einfluss aller Substanzen auf einander und auf sich selbst Rechnung getragen. Dieses ist in den Dichten und Functionen F, G u. s. f. geschehen. Die Planck'schen Darstellungen, richtig interpretirt, sind durchaus schon vollständig. Denn es ist nichts über die Functionen U, S, Φ bestimmt, und der Umstand, dass sie nur mit den N multiplicirt erscheinen, enthält keine Annahme über ihre Art. Wir werden bald sehen, dass auch der Fortgang der Rechnung an sich keine solche Annahme einschliesst.

Man kann nämlich noch von einem anderen Gesichtspunkt ausgehen. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet

$$10_1)\quad \delta(M\Phi) = \sum_{x=0}^{x=n} \delta(M_x \Phi_x) = 0,$$

oder, auf Molekeln bezogen

$$10_2)\quad \delta(N\mathfrak{P}) = \sum_{x=0}^{x=n} \delta(N_x \mathfrak{P}_x) = 0.$$

Wir haben also

$$10_3)\qquad \sum_{\varkappa=0}^{\varkappa=n} \mathfrak{P}_\varkappa \delta N_\varkappa + \Sigma N_\varkappa \delta \mathfrak{P}_\varkappa = 0.$$

In der früher behandelten Dissociationstheorie wird angenommen, dass die $\delta \mathfrak{P}_\varkappa$ von den $\delta N_\varkappa$ unabhängig sind, denn es werden die $\mathfrak{P}_\varkappa$ als durch die Beschaffenheit der Substanzen bestimmt angesehen und diese wiederum betrachtet man als von irgend welchen Ursachen abhängig, die einerseits durch die Constitution der Substanzen selbst bedingt sind, andererseits durch Einwirkungen, die in der Lösung von Substanz zu Substanz gehen. Man setzt darum getrennt

$$11)\qquad \sum_{\varkappa=0}^{\varkappa=n} \mathfrak{P}_\varkappa \delta N_\varkappa = 0$$

und

$$12)\qquad \sum_{\varkappa=0}^{\varkappa=n} N_\varkappa \delta \mathfrak{P}_\varkappa = 0.$$

Nun ist es möglich, dass diese Zerlegung der Bedingungsgleichung nicht ohne Weiteres zulässig ist, dass jene Ursachen auch von den Molekelnzahlen noch abhängig sind, indem sie etwa an Intensität mit wachsenden oder abnehmenden Molekelnzahlen steigen oder fallen. Alsdann freilich könnte man statt der ersten Gleichgewichtsgleichung haben

$$13)\qquad \sum_{\varkappa=0}^{\varkappa=n} \left(\mathfrak{P}_\varkappa + \sum_{i=0}^{i=n} \frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial N_\varkappa} N_i\right) \delta N_\varkappa = 0.$$

Nimmt man weiter in zweiter Näherung

$$14)\qquad \mathfrak{P}_i = N_0 \mathfrak{P}_{i0} + N_1 \mathfrak{P}_{i1} + N_2 \mathfrak{P}_{i2} + \cdots + \overline{\mathfrak{P}}_i$$

an, woselbst das $\overline{\mathfrak{P}}_i$ von den N nicht mehr abhängt, so kommt man freilich auf die Jahn'sche Erweiterung der Planck'schen Theorie. Sehen wir aber erst zu, was aus der Gleichgewichtsbedingung wird. Sie geht über in

$$15_1)\qquad \sum_{\varkappa=0}^{\varkappa=n} (\overline{\mathfrak{P}}_\varkappa + \sum_{i=0}^{i=n} N_i \mathfrak{P}_{\varkappa i} + \sum_{i=0}^{i=n} N_i \mathfrak{P}_{i\varkappa}) \delta N_\varkappa = 0$$

oder

$$15_2)\qquad \sum_{\varkappa=0}^{\varkappa=n} [\overline{\mathfrak{P}}_\varkappa + \sum_{i=0}^{i=n} N_i (\mathfrak{P}_{\varkappa i} + \mathfrak{P}_{i\varkappa})] \delta N_\varkappa = 0.$$

Die $\overline{\mathfrak{P}}$ sind die Potentiale der bisherigen einfachen Dissociationstheorie, es treten zu ihnen also nach den N lineare neue Functionen hinzu. Jahn nimmt von diesen an, dass ihre Einzelfunctionen $\mathfrak{P}_{\varkappa i}$ nur von Druck und Temperatur abhängen, also namentlich nicht von den N und nicht von den Concentrationen.

Nun hatten wir allgemein gesetzt

$$16)\qquad \overline{\mathfrak{P}} = \vartheta(\overline{R} \log c - \varphi),$$

und die Gleichgewichtsbedingung, z. B. für einen einzigen Elektrolyten in Lösung, war

$$17)\quad n(\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12}) - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2) - \cdots = 0.$$

Jetzt haben wir, indem

$$18)\qquad \mathfrak{P}_{\varkappa i} + \mathfrak{P}_{i\varkappa} = \vartheta\,\mathfrak{Q}_{\varkappa i}$$

genommen wird, und man die Indices entsprechend wählt

$$\begin{aligned}19)\quad & n(\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12}) - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2) - \cdots \\ & = -n\,(N_0\mathfrak{Q}_{12,0} + N_{12}\mathfrak{Q}_{12,12} + N_1\mathfrak{Q}_{12,1} + N_2\mathfrak{Q}_{12,2} + \cdots) \\ & \quad + n_1(N_0\mathfrak{Q}_{1,0} + N_{12}\mathfrak{Q}_{1,12} + N_1\mathfrak{Q}_{1,1} + N_2\mathfrak{Q}_{1,2} + \cdots) \\ & \quad + n_2(N_0\mathfrak{Q}_{2,0} + N_{12}\mathfrak{Q}_{2,12} + N_1\mathfrak{Q}_{2,1} + N_2\mathfrak{Q}_{2,2} + \cdots) \\ & \quad + \cdots\cdots\end{aligned}$$

Denkt man sich noch die $\mathfrak{Q}$ mit N_0 multiplicirt und dividirt und schreibt für die $N_0\mathfrak{Q}$ einfacher $\overline{\mathfrak{Q}}$, so wäre, auch in Anlehnung an die Jahn'sche Darstellungsweise,

$$\begin{aligned}20)\quad & n(\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12}) - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2) - \cdots \\ & = -n\left(\overline{\mathfrak{Q}}_{12,0} + \frac{N_{12}}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{12,12} + \frac{N_1}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{12,1} + \frac{N_2}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{12,2} + \cdots\right) \\ & \quad + n_1\left(\overline{\mathfrak{Q}}_{1,0} + \frac{N_{12}}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{1,12} + \frac{N_1}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{1,1} + \frac{N_2}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{1,2} + \cdots\right) \\ & \quad + n_2\left(\overline{\mathfrak{Q}}_{2,0} + \frac{N_{12}}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{2,12} + \frac{N_1}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{2,1} + \frac{N_2}{N_0}\overline{\mathfrak{Q}}_{2,2} + \cdots\right) \\ & \quad + \cdots\cdots\end{aligned}$$

Die erste Darstellung ist die rationellere. Will man statt der Molekelnzahlen Molekelnconcentrationen haben, so wäre es consequenter, die Concentrationen c einzuführen, also die $\mathfrak{Q}$ sich mit $N_0 + N_{12} + N_1 + N_2 + \cdots$ multiplicirt zu denken. Dann hätte man, indem

$$\mathfrak{Q}\,\Sigma N = A$$

gesetzt und die frühere Grösse K eingeführt wird:

$$\begin{aligned}21)\qquad & \log(c_{12}^{-n} c_1^{n_1} c_2^{n_2}\ldots) = \log K \\ & + n\,(A_{12,0} + c_{12}A_{12,12} + c_1 A_{12,1} + c_2 A_{12,2} + \cdots) \\ & - n_1(A_{1,0} + c_{12}A_{1,12} + c_1 A_{1,1} + c_2 A_{1,2} + \cdots) \\ & - n_2(A_{2,0} + c_{12}A_{2,12} + c_1 A_{2,1} + c_2 A_{2,2} + \cdots) - \cdots\end{aligned}$$

Diese Gleichung ist transcendent mit Bezug auf die Concentrationen.

Zu dem gleichen Ergebniss aber gelangen wir, wenn wir in der Schlussformel der Dissociationslehre nach Planck unter 17) die Functionen φ nicht bloss von Druck und Temperatur, sondern auch jede von allen Molekelnzahlen, oder von den Concentrationen abhängen lassen, und zwar der Einfachheit halber zunächst linear. Dieser Weg scheint mir sogar der richtigere zu sein.

Ich habe nämlich in meinem Werke oft hervorgehoben, dass die Zerlegung der allgemeinen Bedingungsgleichung unter 10_3) in zwei zusammenfassende Bedingungsgleichungen mit δN und $\delta \mathfrak{P}$ als Variationen die Bedeutung hat, dass erstens jede der Substanzen gegen alle anderen in Gleichgewicht sein soll, und zweitens, dass jede der Substanzen auch in sich in Gleichgewicht sich zu befinden hat. Demnach hängen die Variationen δN in dem Theile $\mathfrak{P}\,\delta N$ nicht mit den Variationen $\delta \mathfrak{P}$ in dem Theile $N\delta\mathfrak{P}$ zusammen, erstere sind bedingt durch die willkürlich zu behandelnden Mengen der zusammengebrachten Substanzen, letztere durch die Beschaffenheit der Substanzen, welche nicht willkürlich geändert werden kann, wenn sie auch mit von den Mengenverhältnissen abhängen sollte. Also ist es meines Erachtens eigentlich nicht zulässig, die Glieder $N_i \frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial N_x} \delta N_x$, weil sie den Factor δN_x haben, mit denen $\mathfrak{P}_x \delta N_x$ zusammenzufassen. Denn die Variation in den letztgenannten Gliedern ist nicht δN_x, sondern $\frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial N_x} \delta N_x$ und bedingt eine Beschaffenheitsänderung durch eine Mengenänderung, nicht aber eine Mengenänderung als solche. Es sind nur mathematisch mit $\mathfrak{P}_x \delta N_x$ ähnliche Variationen, nicht physikalisch vergleichbare.

Ist das obige richtig, so folgt weiter, dass die Planck'sche Dissociationstheorie sogar bis zur allgemeinen Schlussgleichung [Formel 10_3)] durchaus vollständig ist und keinerlei Erweiterung erfahren kann.

Die von Jahn gleichwohl vorgenommene Erweiterung bedeutet dann lediglich, dass die Functionen φ der letzten allgemeinen Gleichgewichtsbedingung von Planck, ausser von Druck und Temperatur auch von den Molekelnzahlen oder Concentrationen abhängig gemacht werden. Das kann man selbstverständlich thun, um die Formeln, wenn sie der Erfahrung nicht entsprechen, an sie anzupassen. Aber die physikalische Bedeutung, die Jahn seiner erweiterten Dissociationstheorie zuschreibt, hat sie nicht; besser gesagt, sie hat sie nicht vor der einfachen Planck'schen Dissociationstheorie. Nun aber muss ich noch eine Bemerkung machen, die auch die Nothwendigkeit ihrer Einführung berührt.

e) Kritik der Dissociationsberechnung aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung und Vergleichung mit den Ostwald'schen Gleichungen. Theorie von Nernst.

Anlass und Ausgangspunkt für die Jahn'sche Theorie ist nämlich der Umstand, dass die Ostwald'sche Gleichung nicht bloss als Gleichung für die Leitfähigkeit, worin sie ja von dem Arrhenius'schen Gesetz

abhängig ist, sondern auch als Dissociationsgleichung selbst nicht der Erfahrung entspricht.

Wir sehen von der Ungenauigkeit dieser Gleichung auch nach der Planck'schen Dissociationstheorie, worüber schon gesprochen ist, ab.

Wie in Bd. 3, 1 dieses Werkes aus einander gesetzt und auch in diesem Bande mehrfach wiederholt ist, haben wir zur Ermittelung von Concentrationen erstens die Formeln für das Gleichgewicht einer einheitlichen Lösung, zweitens diejenigen für die Wärmevorgänge bei Aenderung des Gleichgewichtes einer Lösung. Ein anderes Mittel findet später Erwähnung. Geschieht die Störung des Gleichgewichtes nur durch Gefrieren des Lösungsmittels, so wird, wenn $\varDelta$ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, für verdünnte Lösungen gesetzt

$$1)\qquad \varDelta = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_0^2}{m_0 l_0}c'.$$

c' bezeichnet die Summe der Concentrationen des Elektrolyts und der Ionen. Für einen binären Elektrolyten also geht die Gleichung über in

$$2)\qquad c_{12} + c_1 + c_2 = \varDelta\frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2}\frac{J}{\overline{R}},$$

und zu Folge der Gleichungen unter 17) und 18) auf S. 663 in

$$3_1)\qquad \frac{(N_{12})[1+(k-1)\alpha]}{N_0+(N_{12})[1+(k-1)\alpha]} = \varDelta\frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2}\frac{J}{\overline{R}} = \frac{(N_{12})\,i}{N_0+(N_{12})\,i}$$

oder auch in

$$3_2)\qquad \frac{1+(k-1)\alpha}{1+(c_{12})(k-1)\alpha} = \frac{1}{(c_{12})}\varDelta\frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2}\frac{J}{\overline{R}},$$

und für $k = 2$ in

$$4)\qquad (1+\alpha)\frac{(c_{12})}{1+(c_{12})\alpha} = \varDelta\frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2}\frac{J}{\overline{R}}.$$

Das wäre zu vergleichen mit der Beziehung für das Dissociationsgleichgewicht unter 29), S. 664

$$5)\qquad \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\frac{(c_{12})}{1+(c_{12})\alpha} = K,$$

woraus sich ergeben würde

$$6)\qquad \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = \frac{\varDelta}{K}\frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2}\frac{J}{\overline{R}} = L\varDelta,\quad \left(L = \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2}\frac{J}{\overline{R}}\frac{1}{K}\right),$$

also

$$7)\qquad \alpha = \frac{1}{\sqrt{1+L\varDelta}}.$$

Leider kann man von dieser so einfachen Beziehung keinen zahlenmässigen Gebrauch machen, weil die Grösse K nicht bekannt ist.

In anderer Form hat man für ein- und einwerthige Elektrolyte, da für solche $N_{12} + N_1 + N_2 = (N_{12}) + N_1$ sein muss

$$8_1)\qquad (N_{12}) + N_1 = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} [N_0 + (N_{12}) + N_1].$$

Nennt man s die Dichte der Lösung, $\overline{m}$ ihr mittleres Moleculargewicht, so wäre hiernach

$$8_2)\qquad (N_{12}) + N_1 = \Delta \frac{m_0}{\overline{m}} \frac{l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} s.$$

Für wässerige Lösungen hinlänglicher Verdünnung setzt Jahn $\overline{m} = m_0$, $s = 1000$, letzteres wenn die N auf Liter bezogen werden, in welchem Falle wir sie mit N' bezeichnen wollen. Es wird dann für solche Lösungen (mit $\vartheta_0 = 273$, $l_0 = 79{,}51$, $J = 420{,}3 \times 10^5$, $\overline{R} = 831{,}46 \times 10^5$, vergl. auch S. 656)

$$9)\qquad (N'_{12}) + N'_1 = 0{,}5393\, \Delta.$$

Genauer vielleicht ist die Formel

$$10_1)\qquad [(N'_{12}) + N'_1] \left(1 - \frac{0{,}5393}{N'_0} \Delta\right) = 0{,}5393\, \Delta,$$

also wegen $N_0 = 55{,}56$ etwa

$$10_2)\qquad (N'_{12}) + N'_1 = (0{,}5393 + 0{,}0054\, \Delta)\, \Delta.$$

Es wird dann

$$11)\qquad N'_1 = (0{,}5393 + 0{,}0054\, \Delta)\, \Delta - 1000\, \eta.$$

Mit dieser Beziehung ist also die Gleichgewichtsgleichung zusammenzuhalten, welche für diesen Fall lautet

$$12)\qquad \frac{N_1'^2}{1000\, \eta - N'_1} = K (N'_0 + 1000\, \eta + N'_1) = \frac{K s}{\overline{m}}.$$

Wenn man von der Veränderlichkeit von $\frac{s}{\overline{m}}$ absieht und setzt

$$13)\qquad K' = K \frac{s}{\overline{m}},$$

wird

$$14)\qquad \frac{N_1'^2}{1000\, \eta - N'_1} = K',$$

welche Formel Jahn verwendet. Doch sind bei ihm die N nicht die Molekelnzahlen, bezogen auf Raumeinheit der Lösung, sondern diejenigen bezogen auf Gewichtseinheit, und zwar des Lösungsmittels. Seine Zahlen wären also noch mit dem Verhältniss der Dichte der Lösung zu der des Lösungsmittels zu multipliciren. Aber dieses Verhältniss ist in keinem Falle bestimmt, so dass nichts übrig bleibt, als die Zahlen so zu benutzen, wie sie angegeben sind. Indessen ist ja von der Veränderlichkeit der Dichte der Lösungen überhaupt abgesehen.

Ehe ich Jahn's Berechnungen aus seinen eigenen Beobachtungen mittheile, schicke ich voraus, dass Herr Biltz [1]) in einem Falle die Vereinbarkeit der Dissociationsgleichung mit der Gefrierpunktsgleichung nachgewiesen zu haben glaubt, und zwar für eine wässerige Lösung von Cäsiumnitrat, welch letzterer Stoff sogar ein starkes Elektrolyt ist. Er theilt folgende Zahlen mit:

$10^{-3}\varphi$	Δ °C.	α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)10^{-3}\varphi}$
130,7	0,028	0,98	0,33
51,6	0,070	0,95	0,35
21,6	0,164	0,907	0,41
10,2	0,331	0,810	0,34
7,09	0,460	0,750	0,32
4,81	0,662	0,704	0,35
3,385	0,907	0,641	0,34
2,62	1,125	0,575	0,30
2,33	1,267	0,578	0,34

Die Zahlen in der letzten Spalte können in der That als nur in Folge der Beobachtungsunsicherheiten von einander abweichend angesehen werden. „Cäsiumnitrat", sagt in Folge dessen Herr Biltz, „ist der erste starke Elektrolyt, dessen Dissociationsverhältnisse genau bekannt sind." Das bedarf freilich, wie wir bald sehen werden, einer erheblichen Einschränkung.

Nun die Untersuchungen Jahn's. Er benutzt also die Formeln 11) und 14) ohne das Correctionsglied. Ich führe die Ergebnisse der Berechnungen nach seinen eigenen Beobachtungen [2]) über Δ an:

Natriumchlorid				Kaliumchlorid			
$10^3\eta$	Δ^0 C.	N_1'	K'	$10^3\eta$	Δ^0 C.	N_1'	K'
0,301 0	1,0242	0,251 4	1,274	0,338 6	1,1311	0,271 4	1,096
0,252 8	0,8615	0,211 8	1,094	0,258 6	0,8710	0,211 1	0,938
0,201 1	0,6895	0,170 8	0,963	0,200 8	0,6800	0,165 9	0,789
0,150 5	0,5170	0,128 3	0,742	0,150 5	0,5140	0,120 7	0,675
0,100 4	0,3485	0,087 6	0,600	0,100 2	0,3470	0,086 9	0,568
0,075 82	0,2645	0,066 83	0,497	0,075 76	0,2640	0,060 61	0,485
0,050 35	0,1760	0,044 57	0,344	0,050 43	0,1765	0,044 76	0,353
0,038 03	0,1350	0,034 88	0,372	0,037 77	0,1340	0,034 50	0,364
0,025 20	0,0895	0,023 07	0,250	0,025 34	0,0893	0,023 30	0,259

Die Zahlen für K' sind, wie man bemerkt, keineswegs, auch nicht annähernd, constant, sie fallen sehr stark mit steigender Verdünnung.

Beobachtungen anderer Forscher führen zu keinem anderen Ergebniss. Ebenso nicht, wie ich selbst gefunden habe, Rechnungen mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 218 (1902). — [2]) l. c. und Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 144 ff. (1905).

strengeren Formeln, aber unter gleichen Voraussetzungen über die Dissociation. Also zieht Jahn den Schluss, dass die Erfahrung die Gleichzeitigkeit der beiden Formeln unter 11) und 14) nicht zulässt, die Grundlagen für diese Formeln demnach einer Aenderung bedürfen. Diese Grundlagen bestehen in der Annahme über die Form des Potentials. Und dementsprechend ändert Jahn diese Form in der angegebenen Weise. Damit findet er als Gefrierpunktsgleichung für eine ein- und einwerthige Lösung

$$15)\quad \log c_0 = \Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} - \frac{b}{2 N_0^2} N_1^2 - \frac{a}{N_0^2} [(N_{12}) - N_1] N_1$$

$$= \Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} - \frac{b}{2} c_1'^2 - a c_{12}' c_1',$$

und als Dissociationsgleichung

$$16)\quad \frac{c_1^2}{c_{12}} = K e^{a\left(\frac{N_{12}}{N_0} - \frac{N_1}{N_0}\right) + b\frac{N_1}{N_0}} = K e^{a(c'_{12} - c'_1) + b c'_1}.$$

Hierin sind a und b Constanten und geben die c' die Concentrationen mit Bezug auf die Molekelnzahl des Lösungsmittels allein (nicht der Lösung). Für hinreichend verdünnte Lösungen gehen diese Gleichungen über in

$$17)\quad N_1\left(1 - \frac{(N_{12})}{N_0} - \frac{a}{N_0}(N_{12})\right) = \Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} N_0 - (N_{12})$$

$$+ \frac{(N_{12})^2}{2 N_0} + \frac{N_1^2}{2}\left(\frac{1}{N_0} + \frac{b}{N_0} - \frac{2a}{N_0}\right).$$

$$18)\quad \frac{N_1^2}{(N_{12}) - N_1} e^{-\frac{a}{N_0}(N_{12}) + N_1\left(\frac{2a}{N_0} - \frac{b}{N_0}\right)} = K N_0 = K'.$$

Indem die Molekelnzahlen auf Liter bezogen werden, nimmt Jahn $N_0 = 1000$ und findet als passende Werthe für $\frac{a}{N_0}$ und $\frac{b}{N_0}$ bei Kaliumchlorid -4 und -2. So ergiebt sich ihm für eine wässerige Lösung dieses Salzes:

(N'_{12})	Δ	N'_1 aus Gl. 17)	$\frac{N_1'^2}{(N'_{12}) - N'_1}$	K' aus Gl. 18)
0,338 6	1,1311	0,141 6	0,101	0,169
0,258 6	0,8710	0,128 9	0,128	0,166
0,200 8	0,6800	0,114 1	0,150	0,169
0,150 5	0,5140	0,097 0	0,176	0,179
0,100 2	0,3470	0,074 0	0,209	0,200
0,075 76	0,2640	0,059 30	0,214	0,203
0,051 17	0,1799	0,042 66	0,214	0,203
0,050 43	0,1765	0,041 59	0,196	0,187
0,040 50	0,1426	0,034 43	0,195	0,187
0,037 77	0,1340	0,032 78	0,215	0,206
0,030 24	0,1071	0,026 46	0,185	0,178
0,025 40	0,0893	0,022 54	0,178	0,172

Trotz des Ganges, den die Zahlen in der letzten Spalte noch aufweisen, kann die Constanz von K' noch als einigermaassen gewahrt angesehen werden.

Für wässerige Lösungen von Natriumchlorid wird $\frac{a}{N_0} = -5$, $\frac{b}{N_0} = -3$ angesetzt, die Zusammenstellung ergiebt:

(N_{12})	Δ	N_1 aus Gl. 17)	$\frac{N_1^2}{(N_{12}) - N_1}$	K' aus Gl. 18)
0,301 0	1,0242	0,121 7	0,0826	0,159
0,252 8	0,8615	0,114 3	0,0943	0,150
0,201 1	0,6895	0,104 8	0,114	0,150
0,150 5	0,5170	0,089 51	0,131	0,149
0,100 4	0,3485	0,069 87	0,160	0,162
0,075 82	0,2645	0,056 75	0,169	0,166
0,050 35	0,1760	0,040 18	0,159	0,154
0,038 03	0,1350	0,032 34	0,184	0,177
0,025 20	0,0895	0,022 01	0,152	0,147

Die Constanz des K' ist hier besser gewahrt als bei Kaliumchlorid. Jedenfalls aber hängen die Grössen a und b hiernach auch im gleichen Lösungsmittel von der Natur des Elektrolyts ab.

Da ich der Jahn'schen Erweiterung der Planck'schen Dissociationstheorie zunächst noch nicht das Wort sprechen möchte, halte ich mich noch an die bisherigen Grundlagen und habe diese einer Untersuchung zu unterziehen. Ich behandle zuerst die Gefrierpunktsformel und führe dabei einiges näher aus, was schon früher (Bd. 3, 1, S. 152 ff.) Erwähnung gefunden hat.

Die Ausgangsformel für die Gefrierpunktsgleichung ist die aus dem allgemeinen Planck'schen Wärmetönungssatz [Bd. 2, S. 311, Formel 54)] abgeleitete Beziehung

$$19)\qquad J m_0 l_0\, d\vartheta = \overline{R}\,\vartheta^2\, d\,(\log c_0) = \overline{R}\,\vartheta^2 \frac{d c_0}{c_0}.$$

Diese Gleichung besagt ursprünglich, dass, wenn im System einer Lösung und ihres zum Theil ausgefrorenen Lösungsmittels bei der Temperatur ϑ und der Concentration des Lösungsmittels c_0 Gleichgewicht herrscht und man die Temperatur des Systems um $d\vartheta$ erniedrigt, dass dann soviel Lösungsmittel aus der Lösung weiter ausfriert, bis die Concentration des Lösungsmittels in der übrig bleibenden Lösung absolut um das aus ihr zu entnehmende $d c_0$ gefallen ist, während der Elektrolyt darin unverändert erhalten bleibt. Wenn das geschehen ist, tritt wieder Gleichgewicht zwischen Lösung und ausgefrorenem Lösungsmittel ein, nunmehr jedoch mit der Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ und der Concentration des Lösungsmittels $c_0 - d c_0$.

Also die Gleichung 19) bezieht sich auf das Gleichgewicht einer Lösung, aus der das Lösungsmittel ausfallen kann, als wenn die Lösung an diesem Lösungsmittel gesättigt wäre. Sättigung an Lösungsmittel geschieht aber, entweder wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass das Lösungsmittel verdampfen muss, oder wenn sie, wie im Falle, mit dem wir uns hier beschäftigen, so tief gesunken ist, dass das Lösungsmittel gezwungen ist, auszufrieren. Wir haben es so mit Verhältnissen zu thun in Folge von eintretender Uebersättigung an Lösungsmittel, wodurch ein Gleichgewicht gestört und nach Aufhebung dieser Uebersättigung durch Entfernung von Lösungsmittel wieder hergestellt wird. Die Wärme l_0 ist gewissermaassen die Ausfallwärme des Lösungsmittels bei constantem Druck und formell gerade so zu berechnen, wie die Ausfallwärme eines Elektrolyts in einer an diesem Elektrolyt übersättigten Lösung. Und selbst die Vorgänge sind nicht sehr verschieden, denn hier wie dort fällt die betreffende Substanz, Lösungsmittel oder Elektrolyt, im anderen Zustande aus, als in dem sie sich in der Lösung befindet.

Die Analogie ist vollkommen, und es handelt sich in der That um bei Temperaturvariationen von selbst eintretende Gleichgewichtsänderungen einer an Lösungsmittel gesättigten Lösung. Nicht aber kommt, immer nach der eigentlichen physikalischen Bedeutung der Formel, Uebergang von einer Lösung zu einer anderen Lösung in Betracht. Davon ist bei der Ableitung der Formel gar keine Rede, die ja nur aus dem Uebergang aus einem Gleichgewichtszustand einer Lösung in einen anderen Gleichgewichtszustand der nämlichen Lösung gewonnen ist. An keiner Stelle wird auf den Elektrolyt Bezug genommen. Nur indirect hat dieser Elektrolyt mitzuwirken, indem seine Anwesenheit in der Lösung es ermöglicht, dass die Concentration des Lösungsmittels überhaupt variiren kann. In zweiter Linie ist dann mit entscheidend, dass durch den Elektrolyt auch die Ausfallwärme und das Potential des Lösungsmittels in der Lösung beeinflusst wird. Ist keine gelöste Substanz vorhanden, so fällt die Gefrierpunktsgleichung in dem üblichen Sinne überhaupt fort. Wechselt der Elektrolyt, so ändern sich möglicher Weise Ausfallwärme und Lösungsmittelpotential.

Ja, so sehr ist bei der Ableitung der Gefrierpunktsgleichung von dem Elektrolyt abgesehen, dass für c_0 sogar eine besondere Gleichung besteht, nämlich diejenige Gleichung, die aus dem Gleichgewicht zwischen dem noch gelösten Lösungsmittel und dem schon ausgefrorenen Lösungsmittel sich ergiebt (Bd. 3, 1, S. 150). Es muss ja sein

$$20) \qquad c_0 = K_0, \quad c_0 - d c_0 = K_0 - \frac{\partial K_0}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

und die Gleichung kann auch aufgefasst werden als eine solche für die Variation der das Gleichgewicht zwischen noch gelöstem und schon

ausgefrorenem Lösungsmittel bestimmenden Grösse K_0, wobei selbst die indirecte Bedeutung des Elektrolyts als eines Mittels Concentrationsänderungen des Lösungsmittels erst zu ermöglichen, verschwunden ist, und die Gleichung 15) in der Planck'schen Form

$$J l_0 = \frac{\overline{R}}{m_0} \vartheta^2 \frac{\partial \log K_0}{\partial \vartheta} \tag{21}$$

auch gilt, ob Elektrolyt vorhanden ist oder nicht.

Nun kann man freilich c_0 auch unmittelbar variiren. Zunächst, indem man Lösungsmittel als solches zur Lösung hinzufügt oder der Lösung entzieht.

Nehmen wir an, es sei Lösungsmittel bei der Temperatur ϑ hinzugefügt und dadurch c_0 um dc_0 erhöht, so wird das Lösungsmittel nunmehr erst bei der höheren Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ mit dem ausgefrorenen Lösungsmittel im Gleichgewicht sein. Wie soll aber diese höhere Temperatur eintreten, wenn sie nicht von aussen herbeigeführt wird? Geschieht letzteres nicht, so wird die zugefügte Menge Lösungsmittel einfach ausfrieren, und der frühere Zustand sich von selbst wieder herstellen. Wir haben also keinen natürlichen Vorgang vor uns, der die willkürlich vorgenommene Erhöhung von c_0 auf $c_0 + dc_0$ auch erhält und einen neuen Gleichgewichtszustand mit dieser neuen Concentration des Lösungsmittels herbeiführt. Das heisst aber, die Gleichung, um die es sich immer handelt, wird wesenlos; wir können sie nur benutzen, um eine zweite willkürliche, von uns vorzunehmende Handlung, die Temperaturerhöhung, in ihrer Stärke aus der Formel voraus zu berechnen.

Entziehen wir andererseits der Lösung unmittelbar Lösungsmittel, so dass die Concentration des letzteren in $c_0 - dc_0$ übergeht, so wird die nunmehrige Ausfriertemperatur $\vartheta - d\vartheta$ sein. Diese Temperatur ist wieder nicht vorhanden. Führen wir sie nicht selbst durch Abkühlen herbei, so bleibt abermals die neue Concentration $c_0 - dc_0$ nicht erhalten, vielmehr löst sich vom ausgefrorenen Lösungsmittel so viel wieder auf, bis die frühere Concentration c_0 sich von selbst wieder hergestellt hat.

Ganz dieselben Betrachtungen gelten, wenn die Concentrationsänderung des Lösungsmittels durch willkürliche Zuführung oder Entziehung von Elektrolyt bewirkt wird. Auch hier entsteht kein dem neuen Concentrationsverhältnisse entsprechendes Gleichgewicht zwischen gelöstem und ausgefrorenem Lösungsmittel auf natürlichem Wege; entweder stellt sich die frühere Concentration des Lösungsmittels von selbst wieder her, so dass nichts erreicht ist, oder wir müssen die Temperatur der neuen Concentration von aussen anpassen.

Man sieht, auf dem Wege willkürlicher Aenderung der Concentration des Lösungsmittels durch freihändige Zufügung oder Entnahme von Lösungsmittel oder von Elektrolyt, ist es nicht möglich, die Voraussetzungen der Theorie zu erfüllen, weil es sich eben um einen

natürlichen Vorgang handelt, der sich auf bestimmtem Wege in ganz bestimmter Weise von selbst abspielt.

Und noch eins, was damit in Zusammenhang steht. Die Planck'sche Theorie setzt Umkehrbarkeit der Vorgänge voraus. Nun ist allerdings das Ausfrieren eines Lösungsmittels durch fallende Temperatur ein umkehrbarer Vorgang, denn durch Erhöhung der Temperatur und Diffusion kann das Lösungsmittel in die Lösung wieder hineinthauen, wie es durch Erniedrigung der Temperatur und abermals Diffusion ausfror. Dagegen ist es bei Lösung eines nicht ausfallenden Elektrolyts, und das wird ja vorausgesetzt, nicht möglich, eine durch Hinzufügen von Elektrolyt vorgenommene Concentrationserhöhung wieder rückgängig zu machen; die Auflösung ist hier nicht umkehrbar, ohne ihr fremde neue Processe, wie chemische Bindung, Elektrolyse u. s. f., einzuführen. Nur bei an Elektrolyt gesättigten Lösungen vermag man den Vorgang der Lösung durch den der Ausscheidung umzukehren. Dieser Fall entspricht genau dem, dass die Concentration im Zustande des Ausfrierens des Lösungsmittels durch Hinzufügen oder Entziehen von Lösungsmittel geändert wird, denn wir haben es dann mit einer an Lösungsmittel gesättigten Lösung zu thun. Aber das Ausfallen soll ja gerade für das Elektrolyt ausgeschlossen sein. Also gelten für das Elektrolyt schon die Planck'schen Grundformeln nicht, die, als Gleichungen, an umkehrbare Vorgänge gebunden sind. Und wenn man meint, durch den umkehrbaren Vorgang der Verdünnung etwas zu gewinnen, so trifft auch das nicht zu. Denn, wie schon bemerkt, man mag die Verdünnung so weit treiben, wie man will, die einmal hineingethane Menge Elektrolyt bleibt in der Lösung, und die Lösung wird von ihr niemals frei.

Und so wird es wohl bei dem früheren sein Bewenden haben müssen, dass die aus der Planck'schen Theorie abgeleiteten Gleichungen sich immer nur auf eine Lösung beziehen und nicht gestatten, von Lösung zu Lösung, also auch nicht zum reinen Lösungsmittel, überzugehen. Was man durch einen solchen gleichwohl herbeigeführten Uebergang gewinnt, ist rein willkürlich und steht mit der Theorie höchstens in mathematischer Verbindung, nicht aber in physikalischer.

Deshalb entfällt der Begriff der Gefrierpunktserniedrigung selbstverständlich keineswegs, er schliesst sich nur an eine und dieselbe Lösung an, und ist in der Umkehrung zu gewinnen, indem gesagt wird, dass jedem Sinken der Ausfriertemperatur des Lösungsmittels aus einer Lösung um einen bestimmten Betrag eine bestimmte, nach der Formel unter 15) zu berechnende Erhöhung der Concentration dieses Lösungsmittels, und mittelbar (nämlich durch die Beziehung $1 - c_0 = c_{12} + c_1 + c_2$) also auch des in der Lösung enthaltenen Elektrolyts, entspricht. Uebertragen kann man dann auch von der durch die Anwesenheit des Elektrolyts bewirkten Gefrierpunktserniedrigung reden. Da aber bei jeder Lösung von bestimmtem Gehalte an Elektrolyt die

mögliche Gefrierpunktserniedrigung mindestens theoretisch erst eine Grenze findet, wenn alles Lösungsmittel ausgefroren ist, muss man, um zu eindeutiger Feststellung zu gelangen, nähere Bestimmungen treffen. Und dieses geschieht, indem man sagt, dass man mit dem Herabsetzen der Temperatur so weit zu gehen habe, bis das Lösungsmittel aus der Lösung eben auszufrieren beginne. Wenn man dann dafür Sorge trägt, dass die so erreichte Temperatur erhalten bleibt, tritt das ihr entsprechende Gleichgewicht zwischen gelöstem Lösungsmittel und ausgefrorenem ein und die erreichte Concentration c_0 ist die diesem Gleichgewicht entsprechende. Nach diesem Princip ist auch Jahn bei seinen Untersuchungen verfahren. Und alles wäre in Ordnung, wenn eben nicht die übliche Deutung der Gleichungen unzutreffend wäre. Also liegt alles an den geltenden Formeln. Da ein Vorgang nicht vorhanden ist, besteht die Gleichung 19) nicht, also auch nicht, wie man immer meint, ihr Integral. Die einzige Beziehung, welche in Anspruch genommen werden kann, ist die Gleichgewichtsbedingung für das bezeichnete Gleichgewicht, nämlich

22) $$\log c_0 = \log K_0.$$

Das hat auch Jahn erkannt. Er hat aber geglaubt, aus dieser Gleichung auch die Gefrierpunktsgleichung 1) ableiten zu können. Ich will seine Berechnung anführen, weil ich sie entkräften muss, wenn ich meine obigen Darlegungen von Zweifeln befreien soll.

In unseren Bezeichnungen ist, wenn eingeklammerte Grössen das ausgefrorene reine Lösungsmittel betreffen (Bd. 3, 1, S. 150),

23) $$\log K_0 = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{(m_0)}(\mathfrak{P}_0) + \varphi_0\right).$$

Die Functionen $(\mathfrak{P}_0)$ und φ_0 beziehen sich auf die Ausfriertemperatur, die wir mit ϑ_1 bezeichnen. Der Genannte denkt sich die gleichen Functionen für eine andere Temperatur ϑ_2 und beide genommen für das reine Lösungsmittel, nämlich $(\mathfrak{P}_0)$ für das gefrorene reine Lösungsmittel, φ_0 für ein damit in Berührung befindliches, noch flüssiges reines Lösungsmittel (ohne Elektrolyt). Diese so definirten Functionen wollen wir durch Accente hervorheben. Für sie besteht dann die Formel

24) $$\frac{m_0}{(m_0)}(\mathfrak{P}_0') + \varphi_0' = 0,$$

da ja $c_0' = 1$ sein sollte. Man bemerke, dass zwar $(\mathfrak{P}_0)$ und $(\mathfrak{P}_0')$ gleichartige Functionen sind, die sich nur durch die abweichenden Temperaturen, für die sie gelten sollen, unterscheiden, im Uebrigen aber sich auf eine und dieselbe Substanz beziehen, reines Lösungsmittel in gefrorenem Zustande, einmal bei der Temperatur ϑ_1, das andere Mal bei der Temperatur ϑ_2. Dagegen entsprechen φ_0 und φ_0' zwar wiederum dem Lösungsmittel; aber einmal, wie es sich in der Lösung befindet, das andere Mal, wie es frei beschaffen ist, also nicht bloss in zwei ver-

schiedenen Temperaturen, sondern auch in zwei verschiedenen Zuständen, denn ein freies reines Lösungsmittel kann nicht den nämlichen Zustand haben wie ein in einer Lösung befindliches. Demnach sind φ_0 und φ_0' ausser durch die abweichende Temperatur auch noch durch andere physikalische Umstände von einander verschieden. Das nun berücksichtigt Jahn nicht. Er setzt also voraus, dass die Lösung, um die es sich handelt, so verdünnt ist, dass das Lösungsmittel in ihr sich in demjenigen Zustande befindet, der ihm zukäme, wenn es völlig frei wäre. Wir haben nicht die geringste Uebersicht darüber, wie hoch die Verdünnung sein muss, damit diese Voraussetzung als hinreichend zutreffend angesehen werden kann. Unter der gleichen Voraussetzung wird dann $\vartheta_2 - \vartheta_1$, der Unterschied der Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels gegen die Gefriertemperatur des Lösungsmittels in der Lösung klein sein, und dementsprechend setzt der Genannte

$$25)\qquad (\mathfrak{P}_0) = (\mathfrak{P}_0') + (\vartheta_2 - \vartheta_1)\frac{\partial (\mathfrak{P}_0')}{\partial \vartheta},$$

$$26)\qquad \varphi_0 = \varphi_0' + (\vartheta_2 - \vartheta_1)\frac{\partial \varphi_0'}{\partial \vartheta}.$$

Da von der Eigenschaftsänderung des Lösungsmittels durch das Befinden dieses Lösungsmittels in der Lösung abgesehen ist, kann die zweite Gleichung nur dahin gedeutet werden, dass φ_0 sich auf das Lösungsmittel in, um $\vartheta_2 - \vartheta_1$, unterkühltem Zustande bezieht. Das Lösungsmittel in der Lösung wird also, wie durch die Anwesenheit des Elektrolyts, unterkühlt behandelt, und zwar stabil unterkühlt, da sonst Unterkühlungen in der Regel labil sind.

Es ergiebt sich aber zu Folge 23) und 24)

$$27)\qquad \log K_0 = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{(m_0)}\frac{\partial (\mathfrak{P}_0')}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi_0'}{\partial \vartheta}\right)(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Hierin nun ist

$$28)\qquad (\mathfrak{P}_0') = \frac{(m_0)}{\vartheta}(\Phi_0'),\quad \varphi_0' = -\frac{m_0}{\vartheta}\Phi_0',$$

woselbst die Φ thermodynamische Potentiale bedeuten, also wird auch

$$29_1)\qquad \log K_0 = \frac{m_0}{R}\left(\frac{\partial \frac{(\Phi_0')}{\vartheta}}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \frac{\Phi_0'}{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)(\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

oder

$$29_2)\quad \log K_0 = \frac{m_0}{R}\left[\frac{1}{\vartheta^2}[\Phi_0' - (\Phi_0')] - \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\Phi_0')}{\partial \vartheta}\right)\right](\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

und wegen des Gleichgewichts des flüssigen reinen Lösungsmittels gegen das feste reine Lösungsmittel

$$30)\qquad \log K_0 = \frac{m_0}{R}\left(\frac{\partial (\Phi_0')}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \vartheta}\right)\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta}.$$

Die Differentialquotienten sind bei constantem Druck zu nehmen. Wir haben nun [Bd. 1, S. 103, Formel 107)]

$$31)\qquad \frac{\partial(\Phi_0')}{\partial\vartheta} = -J(S_0'),\quad \frac{\partial\Phi_0'}{\partial\vartheta} = -JS_0',$$

also

$$32)\qquad log\, K_0 = m_0 \frac{J}{R}(\vartheta_2 - \vartheta_1)\frac{S_0' - (S_0')}{\vartheta},$$

und da zu Folge Gleichung 3) auf S. 228 von Bd. 2 dieses Werkes

$$33)\qquad S_0' - (S_0') = \frac{l_0}{\vartheta}$$

ist, so folgt

$$34)\qquad log\, K_0 = log\, c_0 = m_0 \frac{J}{R}\frac{l_0}{\vartheta^2}(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Abermals mache ich darauf aufmerksam, dass auch die Beziehungen 27) und 29) nur reines Lösungsmittel betreffen, nicht Lösungsmittel und Lösung. Die Gleichung 34) aber, schliesst Jahn, sei die Gleichung 1) mit den üblichen Vernachlässigungen integrirt. Man kann dieser Ableitung die Bewunderung nicht versagen. Aber meines Erachtens ist sie physikalisch in der Deutung, die ihr Jahn zuschreibt, unhaltbar. Sie kann gelten als Gleichung für $log\, K_0$. Dieses K_0 ist aber nicht auf das Gleichgewicht des Lösungsmittels einer Lösung zu beziehen, sondern auf das eines reinen unterkühlten Lösungsmittels, denn die Ableitung nimmt gar keinen Bezug auf das Bestehen des Lösungsmittels in der Lösung, sie ändert sich nicht im Geringsten, wenn vom Elektrolyt ganz abgesehen und vom Lösungsmittel lediglich als reiner unterkühlter Flüssigkeit gesprochen wird. Also darf nicht $log\, K_0$ gegen $log\, c_0$ ausgetauscht werden, und man hat auch auf diesem Wege nichts weiter gewonnen als eine Gleichung für eine Substanz; in diesem Falle für eine reine Flüssigkeit, die ausgehend von normalem Gleichgewicht bei Gefrieren zu normalem Gleichgewicht bei Unterkühlung geführt ist, wobei es keinen Unterschied macht, ob das letztere Gleichgewicht möglich ist oder nicht. Das liegt aber daran, dass φ_0 als von der Beschaffenheit des Lösungsmittels in der Lösung ganz unabhängig angenommen ist. Sobald das geschehen ist, hat man eben die Lösung verlassen und das reine Lösungsmittel eingeführt. Man kann sich nicht darauf berufen, dass die physikalische Abweichung des Lösungsmittels in der Lösung von dem freien Lösungsmittel unter der gemachten Annahme hoher Verdünnung zu vernachlässigen sei, denn alsdann hätte mit demselben Recht auch die Abhängigkeit von der Temperatur als kleine Grösse fortgelassen werden können, und dann würde die Ableitung zu gar nichts geführt haben. Jene Abweichung muss ebenso als kleine Grösse erster Ordnung behandelt werden, wie die Temperaturabweichung und darf in den Gleichungen nicht fehlen, wenn

man ausdrücken will, dass man es in einem Falle mit einer Lösung, im anderen Falle mit einer reinen Flüssigkeit zu thun hat.

Nach alledem glaube ich wohl, zusammenfassend, aussprechen zu dürfen, dass die Thermodynamik, folgerichtig gedeutet, keine absolute Gefrierpunktsbeziehungen ergiebt, wodurch verschiedene Lösungen mit einander verglichen werden können, sondern lediglich Beziehungen, die immer nur einer und derselben Lösung mit in der Menge unverändertem Elektrolyt angehören. Das Gleiche gilt für die Siedepunkts- und Dampfspannungsbeziehungen. Und darin muss ich meine den üblichen Anschauungen angepassten Angaben in der ersten Hälfte dieses dritten Bandes hier richtig stellen.

Und nun findet sich weiter die wichtige Folgerung, wegen deren allein diese eingehende Betrachtung ausgeführt worden ist, dass es aus der Gefrierpunktsgleichung überhaupt nicht möglich ist, ohne Weiteres die Dissociationen als solche zu berechnen, sondern nur Dissociations**unterschiede** für die Lösung einer und derselben Menge Elektrolyt, bei verschiedenen Ausfriertemperaturen des Lösungsmittels.

Integriren wir die Gefrierpunktsgleichung 19), so erhalten wir entweder

$$35)\qquad \vartheta_2 - \vartheta_1 = \int\limits_{(c_0)_1}^{(c_0)_2} \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta^2}{m_0 l_0} \frac{d c_0}{c_0},$$

oder

$$36)\qquad \log (c_0)_2 - \log (c_0)_1 = \int\limits_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}\, d\vartheta.$$

Und diese endlichen Gleichungen sind auf eine Lösung mit bestimmter Menge Elektrolyt zu beziehen und in ihnen kann niemals eines der c_0 gleich 1 werden, dass sein Logarithmus verschwände, und wir so das andere c_0 für sich bekämen. Dieses andere c_0 würde auch nothwendig gleich 1. Trifft das aber zu, so sind alle Berechnungen für die Dissociationsconstante K nach den früheren Formeln hinfällig. Es giebt gar keine Möglichkeit, diese Grösse aus Gefrierpunktserniedrigungen absolut zu ermitteln, genau so wenig wie die Dissociation. Die früher mitgetheilten Zahlen für K (S. 716 u. a. O.) können durchaus falsch sein und werden es sicher auch sein. Es kann also aus ihnen gar kein Schluss auf die Stichhaltigkeit oder Nichtstichhaltigkeit der Theorie gezogen werden; ja, um eine Schlussweise des Herrn Nernst zu benutzen, müsste man gegen den Werth der Theorie sogar misstrauisch werden, wenn die Grösse K sich wirklich als constant erwiesen hätte, wie etwa bei Cäsiumnitrat (S. 716).

Darum muss ich auch die Jahn'sche Erweiterung der Planck'schen Theorie der Dissociation als im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch nicht erforderlich, vielleicht nicht einmal wünschenswerth bezeichnen, weil sie die schöne Einfachheit dieser Theorie beeinträchtigt, ohne das leisten zu können, was ihr Urheber sich von ihr verspricht. Denn aus ihr so wenig wie aus jeder anderen rein thermodynamischen Theorie vermag man mittelst Gefrierpunkts- (oder Siedepunkts- oder Spannungs-)beobachtungen absolute Dissociationen zu ermitteln. Eigentlich ist das fast selbstverständlich.

Folgerichtig muss man eine und dieselbe Lösung bei verschiedenen Temperaturen gefrieren lassen. Die Gleichung 36) gestattet dann die etwaige stete Aenderung der Dissociation zu verfolgen, woraus weiter durch Extrapolation auch die Dissociation für den Ausgangszustand ermittelt werden könnte.

Ich ändere jetzt die Bezeichnungen ein wenig und nenne ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3, ... die Reihe fallender Temperaturen, bei denen man aus der gegebenen Lösung Lösungsmittel so lange hat ausfrieren lassen, bis Gleichgewicht eingetreten ist, und bezeichne ferner mit $c_{0,1}$, $c_{0,2}$, $c_{0,3}$, ... die zugehörigen Concentrationen des Lösungsmittels. Man hat dann allgemein

$$37)\qquad \frac{c_{0,i}}{c_{0,1}} = e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta}$$

oder

$$38)\qquad c_{0,i} - c_{0,1} = c_{0,1}\left(e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta} - 1\right),$$

also

$$39_1)\qquad c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i} - c_{12,1} - c_{1,1} - c_{2,1} = c_{0,1}\left(e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta} - 1\right),$$

oder auch, indem

$$40)\qquad e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta} = \Theta$$

gesetzt wird,

$$39_2)\qquad c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i} - (c_{12,1} + c_{1,0} + c_{2,1})(2 - \Theta) = \Theta - 1.$$

Die Grösse $c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1}$ kann, wie wir nunmehr wissen, physikalisch niemals Null sein, ohne dass auch $c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i}$ Null wird und also $\Theta = 1$, so dass auch für das Elektrolyt immer nur Concentrationsdifferenzen erhalten werden, nicht Concentrationen.

Die Gleichungen werden immer ungewisser, zu je höheren Concentrationen des Elektrolyts wir fortschreiten. Soll das ganze Lösungsmittel ausfrieren, so dass $c_{0,i} = 0$ wird, so muss, da ja von jedem beliebigen Werth $c_{0,1}$ ausgegangen werden kann, das

$$\int_{\vartheta_i}^{\vartheta_1} \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta$$

unendlich gross werden, das bedeutet, dass l_0 ins Unbegrenzte anwächst. Ein solches Verhalten der Schmelzwärme der Lösung ist wohl verständlich, weil mit steigender Concentration an Elektrolyt die Lösung mehr und mehr die Eigenschaften dieses Elektrolyts annimmt und für dieses Elektrolyt, das ja nicht ausfrieren soll, eben die Schmelzwärme unendlich gross sein muss. Es ist darum, auch abgesehen vom kryohydratischen Zustande (Bd. 2, S. 578), nicht möglich, die Ausgangsconcentration des Elektrolyts etwa dadurch absolut zu ermitteln, dass man bis zum vollständigen Ausfrieren des Lösungsmittels herabgeht, wodurch die Endconcentration bekannt, gleich 1, würde. Doch mag es auch sein, dass die Formeln überhaupt nicht so weit Geltung haben.

Wir nehmen nun zu der ersten Lösung eine zweite, für die wir alle Bezeichnungen durch Accente hervorheben. Für diese wählen wir eine derartige Ausfriertemperatur ϑ_1', dass der Ausgangswerth ihrer Concentration gleich wird dem Endwerth der Concentration der ersten Lösung. Alsdann ist für beide Lösungen zusammen

$$c'_{12,i} + c'_{1,i} + c'_{2,i} - (c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1}) = c_{0,1}(\Theta - 1) + c'_{0,1}(\Theta' - 1).$$

Und überhaupt haben wir für $\varkappa + 1$ Lösungen zusammen, deren Ausgangsgefriertemperaturen immer so geartet sind, dass jede Lösung als Ausgangsconcentration die Endconcentration der voraufgehenden Lösung aufweist,

$$41)\quad c^{(\varkappa)}_{12,i} + c^{(\varkappa)}_{1,i} + c^{(\varkappa)}_{2,i} - (c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1})$$
$$= c_{0,1}(\Theta - 1) + c'_{0,1}(\Theta' - 1) + c''_{0,1}(\Theta'' - 1) + \cdots + c^{(\varkappa)}_{0,1}(\Theta^{(\varkappa)} - 1).$$

Selbst in dieser Gleichung darf man zu Folge der angesetzten Bedingung, nämlich dass die Temperatur $\vartheta_1^{(l)}$ so zu wählen sei, dass immer

$$42)\quad c^{(l)}_{12,1} + c^{(l)}_{1,1} + c^{(l)}_{2,1} = c^{(l-1)}_{12,i} + c^{(l-1)}_{1,i} + c^{(l-1)}_{2,i}$$

wird, nicht $c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1} = 0$ nehmen, ohne dass diese Gleichung überhaupt verschwindet.

Und so zeigt sich abermals, dass Gefrierpunktsbeobachtungen nicht zu absoluten Bestimmungen von Concentrationen, also auch nicht von Dissociationen, führen können.

Für geringe Concentrationen haben wir nach 39_1)

$$43_1)\qquad c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i} = c_{0,1}\,\Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \quad \text{oder}$$

$$43_2)\qquad \frac{1}{c_{0,1}}(c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i}) = \Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}.$$

Da die Concentration $c_{0,1}$ nicht gleich 1 gesetzt werden darf, spielt sie die Rolle einer unbekannten Grösse. Dieses führt auf folgende Bemerkung. Wir sahen, dass die Jahn'sche Gleichung unter 26) thatsächlich lauten müsste

$$44)\qquad \varphi = \varphi_0' + \Delta \frac{\partial \varphi_0'}{\partial \vartheta} + \xi',$$

woselbst ξ' der Abhängigkeit der Function φ von der Beschaffenheit des Lösungsmittels in der Lösung Rechnung zu tragen hätte.

Also sollte die Gleichung 34) thatsächlich sein

$$45)\qquad \log K_0 = \log c_0 = m_0 \frac{J}{R} \frac{l_0}{\vartheta^2}(\vartheta_2 - \vartheta_1) + \xi$$

und die Grösse ξ wäre eine Function der Eigenschaften des Lösungsmittels in der betreffenden Lösung und als solche unter anderem auch durch die Concentration c_0 bestimmt, oder durch die $c_{12} + c_1 + c_2$. In erster Näherung könnte man vielleicht

$$46)\qquad \frac{1}{R}\xi = a(c_{12} + c_1 + c_2) + b(\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

nehmen und a und b als Constanten ansehen. Das käme darauf hinaus, für den Uebergang vom reinen Lösungsmittel zur Lösung mit der Concentration $c_{12} + c_1 + c_2$ an Stelle der üblichen einfachen Beziehung z. B. unter 2) anzusetzen

$$47)\qquad \lambda(c_{12} + c_1 + c_2) = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{R},$$

woselbst λ unbekannt wäre, und auch ohne Kenntniss wenigstens einer Dissociation nicht zu ermitteln wäre.

Das entspricht formell der Gleichung unter 43_2). Indessen darf man gleichwohl nicht etwa $\lambda = \frac{1}{c_{0,1}}$ ansetzen und auch nicht das Δ dieser Gleichung dem Δ jener identisch annehmen, denn die Gleichung unter 43_2) bezieht sich auf eine Lösung in zwei Zuständen, die unter 47) auf zwei Lösungen, jede in einem Zustand.

Jedenfalls können wir aber schreiben

$$48)\qquad c_{12} + c_1 + c_2 = \mu\,\Delta,$$

und da nach den hier entwickelten Ansichten μ von der Ausgangsconcentration abhängt, diese aber beliebig gewählt werden kann, so wird Δ auch von μ abhängen, also umgekehrt μ auch von Δ. In

welcher Weise, ist thermodynamisch nicht zu ermitteln. Herr J. B. Göbel[1]) findet ohne jede theoretische Begründung als brauchbare Beziehung

$$49)\quad c_{12} + c_1 + c_2 = \left(a' + \frac{1}{\alpha' + \beta'\Delta + \gamma'\Delta^2 + \delta'\Delta^3 + \varepsilon'\Delta^4}\right)\Delta,$$

oder, wie er für stark verdünnte Lösungen in der Jahn'schen Form schreibt

$$50)\quad (N'_{12}) + N'_1 = \left(a + \frac{1}{\alpha + \beta\Delta + \gamma\Delta^2 + \delta\Delta^3 + \varepsilon\Delta^4}\right)\Delta.$$

Das ist recht complicirt.

Er nimmt dann noch an, dass die Constanten a, α, β, γ, δ, ε nicht vom Elektrolyt, sondern nur vom Lösungsmittel abhängen. Indem er Lösungen eines nicht dissociirbaren Stoffes (Rohrzucker), wofür also N'_1 von vornherein bekannt, nämlich Null, ist, zur Ermittelung der Constanten anwendet, findet er

$$51)\,(N'_{12}) + N'_1 = \left(0{,}391 + \frac{1}{6{,}67 + 4{,}2\Delta + 9{,}2\Delta^2 - 8{,}4\Delta^3 + 3{,}4\Delta^4}\right)\Delta$$

und weist nun nach, dass man mit den so berechneten N'_1 bei einigen Lösungen auch der Dissociationsgleichung 14) genügen kann. Ich führe nur zwei Beispiele an:

P Gew.-Proc.	s Dichte	$10^3\eta = (N'_{12}) = 10^3\frac{Ps}{m}$	Δ °C.	$(N'_{12}) + N'_1$ Formel 51)	N'_1	$K' = \frac{N'^2_1}{(N'_{12}) - N'_1}$
			Natriumchlorid			
5,5267	1,044	0,982 6	3,4237	1,352 0	0,3658	0,215
2,7795	1,024	0,486 5	1,6754	0,716 0	0,2295	0,205
1,7306	1,016	0,300 5	1,0242	0,467 2	0,1667	0,207
1,4570	1,013	0,252 3	0,8615	0,400 2	0,1479	0,210
1,1677	0,011	0,202 2	0,6895	0,327 3	0,1251	0,203
0,8730	1,0075	0,150 4	0,5170	0,251 9	0,1015	0,211
0,5837	1,0049	0,100 3	0,3485	0,175 2	0,0748	0,221
0,4416	1,0037	0,075 77	0,2645	0,134 8	0,0589	0,209
0,2937	1,0024	0,050 34	0,1760	0,091 80	0,0414	0,192
0,2220	1,0018	0,038 02	0,1350	0,071 06	0,0330	0,218
0,1470	1,0011	0,025 15	0,0900	0,047 83	0,0227	0,209
			Kaliumchlorid			
6,9421	1,048	0,975 2	3,2864	1,300 0	0,3248	0,162
3,4656	1,025	0,476 2	1,6012	0,690 6	0,2143	0,176
2,4640	1,018	0,336 2	1,1311	0,510 4	0,1742	0,187
1,8925	1,014	0,257 2	0,8710	0,403 9	0,1467	0,195
1,4757	1,012	0,200 2	0,6800	0,323 0	0,1228	0,194
1,1101	1,0093	0,150 2	0,5140	0,250 6	0,1004	0,202
0,7422	1,0063	0,100 1	0,3470	0,174 5	0,0744	0,215
0,5620	1,0046	0,075 68	0,2640	0,135 1	0,0594	0,216
0,3748	1,0030	0,050 43	0,1765	0,092 05	0,0416	0,197
0,2810	1,0022	0,037 75	0,1340	0,070 55	0,0328	0,217
0,1891	1,0015	0,025 37	0,0903	0,048 12	0,0228	0,198

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 315 (1906).

Die Angaben über Δ stammen für die zwei ersten Reihen von Herrn Raoult, für die folgenden von Jahn her. Die Werthe von K' sind in der That von einander nur wenig verschieden. Es ist nicht ohne Interesse, die so berechneten Werthe für die N_1' mit den nach der van't Hoff'schen Formel von Jahn ermittelten zu vergleichen. Die Differenzen sind sehr gross; die Göbel'sche Formel giebt durchgängig erheblich kleinere Dissociationen als die van't Hoff'sche. Da diese Formel einer dissociationslosen Lösung genau angepasst ist (wofür $K' = 0$), so muss sie hiernach auch constantere Werthe für K' ergeben als die van't Hoff'sche Gleichung; das ist vorauszusehen. Aber sie leistet doch mehr, als diesem Umstande allein zuzuschreiben sein möchte. Und weil ihre Constanten vom Elektrolyt unabhängig sein sollen, übertrifft sie die Jahn'schen Formeln. Doch fehlt ihr, wie gesagt, jede theoretische Grundlage für ihre besondere Form, während das allgemeine durch die hier gegebenen Darlegungen wohl seine Erklärung findet.

Für ein ein- und einwerthiges Elektrolyt giebt die Gleichung 39_1) übrigens

$$
52)\quad \frac{(N_{12})_i + N_{1,i}}{N_{0,i} + (N_{12})_i + N_{1,i}} - \frac{(N_{12})_1 + N_{1,1}}{N_{0,1} + (N_{12})_1 + N_{1,1}} = \frac{N_{0,1}}{N_{0,1} + (N_{12})_1 + N_{1,1}} (\Theta - 1).
$$

Für hochverdünnte Elektrolyte folgt hieraus

$$
53)\quad N_{1,i} - N_{1,1} + [(N_{12})_i - (N_{12})_1] = (\Theta - 1) N_0, \quad \Theta = e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta}.
$$

Die übliche van't Hoff'sche Formel lautet unter gleichen Voraussetzungen

$$
(N_{12}) + N_{1,i} = (\Theta - 1) N_0, \quad \Theta = e^{\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_i} \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta}
$$

und ist mit der obigen gar nicht zu vergleichen, da jene als Differenz zweier solcher van't Hoff'schen Formeln auftritt, in deren einer $\vartheta_i = \vartheta_i$, in deren anderer $\vartheta_i = \vartheta_1$ anzusetzen wäre.

Noch ist zu erwähnen, dass in den Gleichungen auch etwaigen Nebenvorgängen Rechnung getragen werden muss. Die hier als zutreffend bezeichneten Formeln sind von solchen Nebenvorgängen nur soweit abhängig, als diese mit der zunehmenden Concentration in Folge Temperaturerniedrigung sich ändern, da es sich nur um Differenzen handelt. Die üblichen Beziehungen aber sollten diese Nebenvorgänge voll berücksichtigen. Tritt z. B. vor der Dissociation Polymerisation

des ganzen Elektrolyts ein, indem vom Elektrolyt ν Molekeln sich zu einer Molekel vereinigen, so wäre die Gleichung 8_1) zu schreiben

54) $$\frac{(N_{12})}{\nu} + N_1 = \varDelta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{\overline{\overline{R}}} \left(N_0 + \frac{(N_{12})}{\nu} + N_1\right).$$

Analog wird, wenn die Aenderung des Elektrolyts sich auf Hydratation mit μ Molekeln Lösungsmittel bezieht,

55) $$(N_{12}) + N_1 = \varDelta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{\overline{\overline{R}}} [N_0 + (1-\mu)(N_{12}) + N_1].$$

Hydrolysirt sich ein Salz, dessen beide Producte (Säure und Base) sich dann ein- und einwerthig ionisiren, so hat man

56) $$2(N_{12}) + N_1 + N_1' = \varDelta \frac{m_0 l_0}{\vartheta} \frac{J}{\overline{\overline{R}}} [N_0 - (N_{12}) + 2(N_{12}) + N_1 + N_1'] = \varDelta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{\overline{\overline{R}}} [N_0 + (N_{12}) + N_1 + N_1'],$$

woselbst N_1, N_1' sich auf die Dissociation der beiden Producte beziehen.

Wenn sich dagegen nur eines dieser Producte ionisirt, findet sich als Gleichung

$$(N_{12}) + N_1 = \varDelta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{\overline{\overline{R}}} [N_0 + (N_{12}) + N_1],$$

wie ohne Hydrolyse, nur dass die Gegenwart des anderen Products auf die Grössen $\varDelta$ und N_1 einwirken wird. Und so in sonstigen Fällen. Darauf hat bisher noch niemals Rücksicht genommen werden können, weil die Art der Bestimmung von (N_{12}) nicht erkennen liess, ob solche Nebenvorgänge erfolgen. Und doch mögen durch Ausserachtlassung solcher Vorgänge ganz unrichtige Ergebnisse erhalten sein. Am wenigsten in Betracht kommt bei verdünnten Lösungen Hydratation. Dagegen können Polymerisation und Hydrolyse sehr bedeutende Aenderungen in den Ergebnissen herbeiführen, wenn sie es auch selbstverständlich nicht unter allen Umständen thun müssen.

Endlich ist darauf hinzuweisen, dass die Gefrierpunktsgleichung weder Concentrations- noch Dissociationswärme berücksichtigt, die in den Versuchen gleichwohl mitwirken werden. Darauf gehe ich nicht ein, da lediglich frühere Entwickelungen (Bd. 3, 1, S. 101 ff.) zu wiederholen wären.

Wir haben nun noch von der Dissociationsgleichung zu sprechen. Das braucht nur mit wenigen Worten zu geschehen, nach dem, was früher hierüber schon eingehend gehandelt ist (S. 660 ff.).

1. Die Dissociationsgleichung ist aus einem Gleichgewicht gewonnen, bei dem die Lösung ohne jede Aenderung des Lösungsmittels, weder

Vermehrung noch Verringerung, besteht. Die einzige Aenderung, die bei Ermittelung des Gleichgewichtszustandes hier in Rücksicht gezogen wird, ist die Dissociation des gelösten Elektrolyts. Aus dieser heraus und nur aus dieser, aus keiner anderen ist die Beziehung unter 5) oder 14) abgeleitet. Dagegen liegt der Ableitung der Gefrierpunktsgleichung ausser der möglichen Aenderung der Dissociation des gelösten Elektrolyts auch noch die Aenderung des Lösungsmittels zu Grunde. Hier handelt es sich also um ein anderes Gleichgewicht, um ein solches gegen etwaige Aenderung der Dissociation und ausserdem gegen Aenderung des Lösungsmittels. Man denke nur an den durchsichtigeren Fall der Verdampfung der Lösung eines Salzes. Ohne Verdampfung kommt allein Aenderung der Dissociation in Frage, mit Verdampfung muss auch die Aenderung des Lösungsmittels durch die Verdampfung in Rücksicht gezogen werden. Hieraus schon erhellt, dass die gewöhnliche Dissociationsgleichung mit der Gefrierpunktsgleichung, letztere so aufgefasst, wie es hier geschehen ist, nicht zusammengestellt werden kann, sondern dass es noch einer Beziehung bedarf, in der auch der Aenderung des Lösungsmittels Rechnung getragen ist. Das führt zu Entwickelungen, den von Jahn angestellten und hier untersuchten entsprechend (S. 722 ff.). Jedenfalls haben wir für ein ein- und einwerthiges Elektrolyt

$$57)\qquad \frac{c_{1,i}^2}{c_{12,i}} = K_i, \quad \frac{c_{1,1}^2}{c_{12,1}} = K_1.$$

Wenn die K nur als Functionen der Temperatur aufgefasst werden, ist

$$58)\qquad K_i = K_1 + \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta}\Delta,$$

so dass

$$59)\qquad \frac{c_{1,i}^2}{c_{12,i}} - \frac{c_{1,1}^2}{c_{12,1}} = K_i - K_1 = \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta}\Delta$$

und für hohe Verdünnungen

$$60)\qquad \frac{(c_{1,i} - c_{1,1})(c_{1,i} + c_{1,1})}{c_{12,1}} = K_i - K_1 = \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta}\Delta,$$

oder unter gleicher Voraussetzung

$$61)\qquad c_{1,i} - c_{1,1} = \frac{c_{12,1}}{2c_{1,1}}(K_i - K_1) = \frac{c_{12,1}}{2c_{1,1}}\frac{\partial K_1}{\partial \vartheta}\Delta$$

wird, abermals eine Beziehung nur für Dissociationsdifferenzen. Nach 57) ist auch

$$62)\qquad (c_{1,i} - c_{1,1})(c_{1,i} + c_{1,1}) = K_i c_{12,i} - K_{1,1} c_{12,1},$$

und für so geringe Temperaturintervalle und wiederum so hohe Verdünnungen, dass man die Variabilität von K vernachlässigen kann,

$$63)\qquad (c_{1,i} - c_{1,1})(c_{1,i} + c_{1,1}) = K(c_{12,i} - c_{12,1}),$$

oder unter gleicher Voraussetzung

64) $(N_{1,i} - N_{1,1})(N_{1,i} + N_{1,1}) = K'[(N_{12})_i - (N)_{12,1} - (N_{1,i} - N_{1,1})]$.

Man könnte nun nach diesen Berechnungen zunächst geneigt sein, anzunehmen, dass die von Jahn ermittelten Zahlen (S. 716) nur dadurch von der Wahrheit abweichen, dass sie alle um einen und denselben Betrag, den wir δ nennen wollen, unrichtig sind. Wir hätten dann, wenn überstrichene Buchstaben sich eben auf diese Zahlen beziehen und gesetzt wird

$$K' + 2\delta = \xi, \quad \frac{(\overline{N}_{12})_i - (\overline{N}_{12})_1}{\overline{N}_{1,i} - \overline{N}_{1,1}} = a,$$
$$a K' - \xi = \overline{N}_{1,i} + \overline{N}_{1,1}.$$

Ich theile die Berechnung für Natriumchlorid mit:

$(N_{12})_i - (N_{12})_1$	0,0128	0,0252	0,0506	0,0752	0,1253	0,1759	0,2276	0,2758
$\overline{N}_{1,i} - \overline{N}_{1,1}$ . .	0,0117	0,0215	0,0438	0,0645	0,1052	0,1477	0,1887	0,2283
$\overline{N}_{1,i} + \overline{N}_{1,1}$ . .	0,0579	0,0676	0,0899	0,1107	0,1514	0,1939	0,2349	0,2745
a	1,09	1,17	1,15	1,17	1,19	1,19	1,21	1,21

Die Zahlen für a steigen, wenn auch nicht sehr erheblich. Die Ausgleichung der acht Gleichungen, die so zu gewinnen sind, ergiebt $K' = 1,7273$, $\xi = 1,8776$, so dass $\delta = 0,0751$ würde. Dieser letzte Werth aber ist unzulässig, weil das kleinste (N_{12}) selbst nur 0,0252 beträgt. Also um eine constante Abweichung der Jahn'schen Ergebnisse für die Dissociation von den wirklichen Beträgen kann es sich nicht handeln. Andere Annahmen über diese Abweichung zu machen, habe ich nach mehreren vergeblichen Versuchen unterlassen müssen.

2. Bei Benutzung der Dissociationsgleichungen unter 57) ist angenommen, dass die Dissociation ohne irgend welche Nebenvorgänge geschieht, also das Elektrolyt in der Lösung seine Beschaffenheit beibehält und sich lediglich in die beiden einwerthigen Ionen zerlegt. Hierüber ist schon genügend gesprochen. Thatsächlich wissen wir eigentlich in keinem einzigen Falle, wie die Dissociation in Wirklichkeit vor sich geht. Und aus dem Umstande, dass es gelungen ist, Formeln zu ermitteln, welche einigermaassen befriedigen, wie die von Jahn aus seiner erweiterten Theorie abgeleiteten und die von Göbel gefundenen, kann man hierüber auch nichts erschliessen, da diese Formeln neue Grössen einführen, mit Hülfe deren man die Beobachtungsergebnisse in sie zu zwingen vermag. Daher scheint es mir zweckmässiger, Formeln nach der einfachen Planck'schen Theorie anzusetzen und auszuprüfen. Ich habe solche Formeln hier in ziemlich reicher Auswahl für wohl die wichtigsten Fälle mitgetheilt und kann auf sie verweisen. Andere mögen und werden noch andere gefunden haben; es dürfte nunmehr eher ein Reichthum in dieser Beziehung herrschen als ein Mangel.

Nur eins möchte ich hervorheben, dass nämlich die Annahme einer Hydratisirung des Elektrolytes nicht immer genügt, die bestehenden

Unsicherheiten zu beheben. Nach Formel 124) auf S. 678 lautet nämlich die Dissociationsgleichung für diesen Fall, entsprechend der Gleichung 55) auf S. 731

$$65)\quad \frac{N_1^2}{(N_{12}) - N_1} = K[N_0 + (1-\mu)(N_{12}) + N_1]$$
$$= K[N_0 + (N_{12}) + N_1] - \mu K(N_{12}).$$

Wenn Hydratisirung stattfindet, muss μ positiv sein. Für die S. 716 mitgetheilten Zahlen von Jahn für (N_{12}) und N_1, letztere selbstverständlich nach der einfachen van 't Hoff'schen Gleichung bestimmt, findet das nicht statt. Es ergiebt sich immer μ als negativ und damit verliert die Gleichung ihre besondere physikalische Bedeutung, mag sie sich auch einigermaassen den Versuchsergebnissen anpassen lassen, was zutrifft. Oder aber die Gefrierpunktsformel ist nicht anwendbar, ein Standpunkt, der ja hier vertreten wird.

Wir können nicht vorwärts kommen, ehe die principiellen Bedenken erledigt sind. Aber wir wissen eben leider noch nicht, in welcher Weise aus Gefrierpunktsermittelungen die Dissociationen zu berechnen sind. Und so lange zwischen Berechnungsweisen mit so verschiedenen Ergebnissen, wie die von Jahn und von Herrn Göbel, nicht gewählt werden kann, ist alle Mühe vergeblich. Andere Methoden müssen entscheiden. Hier wird die Arrhenius'sche Theorie der Stromleitung, wenn noch die Reibung berücksichtigt wird, eingreifen können. Und dann wird es erneuter Gefrierpunktsuntersuchungen nach den mitgetheilten Grundsätzen bedürfen, falls — was ich selbstverständlich annehme — diese hier entwickelten Grundsätze richtig sind.

Neuerdings sind freilich noch zwei andere Methoden, Dissociationen zu ermitteln, ausgearbeitet worden. Die eine von ihnen kann erst später mitgetheilt werden, weil sie besonderer auf dem Gebiete der Theorie der galvanischen Ketten liegender Betrachtungen bedarf. Die zweite beruht auf der Nernst'schen Lehre von der Vertheilung der Elektrolyte zwischen nicht mischbare Lösungsmittel.

Es werden die beiden Lösungsmittel, Elektrolyte und Ionenarten, durch Accente unterschieden, das Elektrolyt sei in beiden binär. Wir haben als Gleichgewichtsbedingung

$$66)\quad (\overline{R}\log c'_{12} - \varphi'_{12})\,\delta N'_{12} + (\overline{R}\log c'_1 - \varphi'_1)\,\delta N'_1 + (\overline{R}\log c'_2 - \varphi'_2)\,\delta N'_2$$
$$+ (\overline{R}\log c''_{12} - \varphi''_{12})\,\delta N''_{12} + (\overline{R}\log c''_1 - \varphi''_1)\,\delta N''_1 + (\overline{R}\log c''_2 - \varphi''_2)\,\delta N''_2 = 0.$$

Das Elektrolyt, unzersetzt gedacht, sei in beiden Mitteln das gleiche. Dann werden $\delta N'_{12}$ und $\delta N''_{12}$ je aus zwei Theilen bestehen, einem Theil, der von dem einen Lösungsmittel in das andere übergeht, einem zweiten, der sich dissociirt (oder polymerisirt). Wir brauchen für das folgende nur den einfachen Fall anzunehmen, dass in einem der Lösungsmittel, wir sagen dem zweiten, keinerlei Aenderung im Elek-

trolyt erfolgt, so dass $\delta N_1'' = \delta N_2'' = 0$ ist. Alsdann haben wir, wenn noch die Dissociation in dem ersten Lösungsmittel unabhängig von der Anwesenheit der zweiten Lösung vor sich geht, die beiden Gleichungen

$$c'_{12} = c''_{12}\overline{K}, \quad \frac{c_1'^2}{c'_{12}} = K. \tag{67}$$

Die erste Gleichung ist die **Vertheilungsgleichung**, die zweite die Dissociationsgleichung. $\overline{K}$ ist der Vertheilungscoëfficient (S. 513).

Wir schreiben die Gleichungen in der Form

$$N'_{12} = N''_{12}\overline{K}, \quad \frac{[(N_{12})' - N'_{12}]^2}{N'_{12}} = K \tag{68}$$

und benutzen sie in zwei Versuchen, die durch die Indices 1, 2 unterschieden werden, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Setzt man dann

$$\frac{N'_{12,1}}{N'_{12,2}} = \frac{N''_{12,1}}{N''_{12,2}} = a, \tag{69}$$

so folgt

$$\left\{\begin{aligned} N'_{12,1} &= \frac{\sqrt{a}\,(N_{12})_1' - a\,(N_{12})_2'}{\sqrt{a}-1}, \\ K &= \frac{1}{\sqrt{a}-1}\,\frac{a\,(N_{12})_2' - (N_{12})_1'}{\sqrt{a}\,(N_{12})_1' - a\,(N_{12})_2'}. \end{aligned}\right. \tag{70}$$

Die Herren **Rothmund** und **Drucker**[1]) benutzten als Elektrolyt die Pikrinsäure und als zwei Lösungsmittel Wasser und Benzol. Sie überzeugten sich — freilich durch Gefrierpunktsermittelungen —, dass im letzteren Mittel Pikrinsäure keinerlei Aenderung erfährt, weder Dissociation noch Polymerisation. Im Wasser wird Pikrinsäure dissociirt. Nun lösten sie in jedem Versuche eine bestimmte Molekelnzahl (N_{12}) in beiden Mitteln zusammen auf, schüttelten die Lösungen gehörig durch, liessen sie sich dann trennen, und ermittelten durch Titration der Benzollösung die in ihr enthaltene Molekelnzahl N''_{12} Pikrinsäure. Hiernach ist

$$N''_{12} = (N_{12})'', \quad (N_{12})' = (N_{12}) - N''_{12}. \tag{71}$$

Je zwei Titrationen in Benzol ergaben die Grösse a. So waren die Genannten in der Lage mit Hülfe der Gleichungen unter 70), immer unter Benutzung zweier Versuche, die N'_{12} und K zu berechnen. Folgende Tabelle enthält zunächst die Grundlagen für ihre Berechnungen an zehn Versuchen. Die Molekelnzahlen sind dabei auf Liter bezogen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 827 (1903).

Versuch	(N_{12})	$N_{12} = (N_{12})''$	$(N_{12})'$	$\frac{(N_{12})'}{(N_{12})''}$
1	0,092 81	0,059 1	0,033 7	0,1887
2	0,068 09	0,041 2	0,026 9	0,2234
3	0,043 40	0,023 31	0,020 1	0,2850
4	0,034 72	0,017 42	0,017 3	0,3255
5	0,024 97	0,011 51	0,013 46	0,3930
6	0,016 63	0,006 63	0,010 00	0,5071
7	0,014 47	0,005 49	0,008 98	0,5544
8	0,010 28	0,003 35	0,006 97	0,7023
9	0,003 968	0,000 697	0,003 27	1,455
10	0,002 400	0,000 298	0,002 10	2,229

Die letzte Spalte enthält das Theilungsverhältniss des (unzersetzt gedachten) Elektrolyts in den beiden Lösungsmitteln; es wächst mit zunehmender Verdünnung zu Gunsten des Wassers, worüber die Auseinandersetzungen auf S. 513 ff. zu vergleichen sind.

Die Verbindung je zweier dieser Versuche führt nun zu folgenden zwei Tabellen:

1. Werthe von $N'_{12} \times 10^4$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	—	—	17,8	13,5	9,3	5,54	4,60	2,75	0,560	0,269
2	—	—	—	17,4	11,4	6,51	5,43	3,17	0,701	0,302
3	45,1	—	—	—	10,4	6,16	5,11	2,94	0,658	0,290
4	46,0	41,2	—	—	—	6,40	5,36	2,98	0,666	0,297
5	47,8	40,8	21,0	—	—	—	5,42	2,86	0,650	0,285
6	49,3	40,3	21,6	16,8	—	—	—	2,38	0,621	0,295
7	49,5	40,7	21,7	17,0	11,4	—	—	—	0,599	0,290
8	48,2	38,8	20,3	15,4	9,8	4,69	—	—	—	0,337
9	44,2	38,5	20,5	15,5	10,0	5,51	4,38	—	—	—
10	51,2	40,0	21,8	16,7	10,6	6,32	5,12	3,66	—	—

Die Zahlen in jeder Spalte sollten, da sie sich auf das gleiche N'_{12} beziehen, einander gleich sein. Das trifft annähernd zu und die Abweichungen gegen den jeweilig aus ihnen abzuleitenden Mittelwerth sind unregelmässig vertheilt.

2. Werthe von $K \times 10^3$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittel
1	—	—	185	180	172	165	163	169	185	156	174
2	—	—	—	134	136	138	137	145	146	139	139
3	185	—	—	—	152	146	145	158	156	145	155
4	181	134	—	—	—	140	138	155	154	142	149
5	172	135	151	—	—	—	136	163	159	148	152
6	165	137	146	140	—	—	—	198	166	143	157
7	164	135	145	140	136	—	—	—	173	145	149
8	170	145	158	155	162	197	—	—	—	124	158
9	190	146	156	155	158	166	172	—	—	—	163
10	156	139	146	141	148	142	145	127	—	—	143
Mittel	173	139	148	143	145	149	142	152	155	143	

Die Constanz von K ist hiernach hinlänglich gewahrt, denn die Zahlen schwanken horizontal und vertikal ganz unregelmässig um einen Mittelwerth. Dieser findet sich zu 149, während die äussersten Grenzen 198 und 124 betragen. Wir dürfen also wohl annehmen, dass die Theorie den beiden behandelten Erscheinungen zusammen entspricht, also die Theorie der Vertheilung mit derjenigen der Dissociation in Einklang ist. Die genauere Ausgleichung aller Ermittelungen ergab den Herren Rothmund und Drucker für den Dissociationscoëfficient $K = 0{,}164$, für den Vertheilungscoëfficient $\overline{K} = 0{,}0281$.

Nach Kenntniss der Grösse K vermag man zu jeder Molekelnzahl (N_{12}) die zugehörige Dissociation der Pikrinsäure zu berechnen und alsdann aus der Gefrierpunktsgleichung die Gefrierpunktserniedrigung. Bestimmt man noch die Gefrierpunktserniedrigung unmittelbar und nun mit der Gefrierpunktsgleichung abermals die Dissociation, so erhält man folgende von den genannten Herren gebotene Zusammenstellung:

(N_{12}) in Liter	Δ beob.	Δ ber. aus K	α aus Δ beob.	α ber. aus K
0,004 56	0,0176	0,0166	>1	0,973
0,004 60	0,0176	0,0168	>1	0,973
0,008 39	0,0308	0,0303	0,986	0,953
0,011 45	0,0408	0,0410	0,928	0,938
0,011 49	0,0414	0,0411	0,948	0,938
0,013 84	0,0486	0,0494	0,900	0,928
0,016 24	0,0549	0,0576	0,828	0,917
0,017 85	0,0601	0,0631	0,821	0,910
0,042 18	0,1324	0,1427	0,697	0,825

Man sieht, dass die beiden Reihen für Δ wie die für α mit steigender Concentration mehr und mehr aus einander gehen; die aus der Dissociationsconstante berechnete Dissociation ist weniger variabel als die aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelte. Die Gefrierpunktsgleichung ist also mit der Dissociationsgleichung nicht vereinbar. Da letztere mit der Vertheilungsgleichung übereinkommt, wird der Mangel der Theorie in der Gefrierpunktsgleichung zu suchen sein. Und dieser Mangel kann nicht auf einem etwaigen Mangel der Planck'schen Theorie überhaupt beruhen, sonst vermöchte auch zwischen der Dissociations- und der Vertheilungsgleichung keine Harmonie zu herrschen.

Die Herren Rothmund und Drucker haben ihre schöne Experimentaluntersuchung im Interesse einer Erweiterung der Dissociationstheorie angestellt, die Herr Nernst[1]) erkundet und empfohlen hat. Dieser Forscher geht von dem Dalton'schen Gesetz für die Partialdrucke in einem Gasgemisch aus und er betrachtet nach van't Hoff

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 487 (1901).

die gelösten Substanzen in einer Lösung bei hinreichender Verdünnung wie ein solches Gasgemisch. Was ich selbst gegen eine solche Betrachtung an einer freien Lösung auszusetzen habe, ist oft hervorgehoben und hat mittlerweile von vielen Seiten Zustimmung gefunden. Nehmen wir aber eine Lösung mit drei Bestandtheilen, etwa Elektrolyt und zwei Ionen, deren Concentration wir für den Moment mit c', c'', c''' bezeichnen, so wären deren osmotische Drucke nach dem Dalton'schen Gesetze

$$p' = A'c', \quad p'' = A''c'', \quad p''' = A'''c''' . \tag{72}$$

Die A würden von den c nicht abhängen. Herr Nernst nimmt nun an, dass die Bestandtheile in der Lösung nicht streng diesen Gasgleichungen folgen und verallgemeinert diese, indem er ansetzt[1])

$$\left\{\begin{array}{l} p' = A' \; c' \; e^{\alpha'_1 c' + \alpha''_1 c'' + \alpha'''_1 c'''}, \\ p'' = A'' \; c'' \; e^{\alpha'_2 c' + \alpha''_2 c'' + \alpha'''_2 c'''}, \\ p''' = A''' \, c''' \, e^{\alpha'_3 c' + \alpha''_3 c'' + \alpha'''_3 c'''}. \end{array}\right. \tag{73}$$

Von den α wird später nachgewiesen, dass

$$\alpha''_1 = \alpha'_2, \quad \alpha'''_1 = \alpha'_3, \quad \alpha'''_2 = \alpha''_3 \tag{74}$$

ist.

Die Exponentialfunctionen sind also wegen der Abweichung von den Gasgesetzen als Factoren hinzugefügt.

Um auf die Dissociationsgleichung zu kommen, geht er von derjenigen Gleichung aus, die Herrn Ostwald zu seinem Verdünnungsgesetze geführt hat, nämlich von der unter 2) auf S. 660. Beziehen sich die zwei und drei Accente auf die Ionen, so lautet diese etwas anders geschrieben

$$\frac{p'' p'''}{p'} = K', \tag{75}$$

somit

$$\frac{c'' c'''}{c'} \frac{A'' A'''}{A'} e^{c'(\alpha'_3 + \alpha'_2 - \alpha'_1) + c''(\alpha''_3 + \alpha''_2 - \alpha''_1) + c'''(\alpha'''_3 + \alpha'''_2 - \alpha'''_1)} = K' \tag{76}$$

oder, mit neuen Constanten

$$\frac{c'' c'''}{c'} = K e^{c'\beta' + c''\beta'' + c'''\beta'''}. \tag{77}$$

Der Exponentialfactor würde also die Correctur des gewöhnlichen Dissociationsgesetzes darstellen. Die Herren Rothmund und Drucker haben aus ihren Versuchen ermittelt, dass in dem von ihnen behandelten Falle die α sich als so geringfügig erwiesen, dass diese Correctur nicht in Betracht kam.

Um die Gefrierpunktsgleichung zu erhalten, wird diese zunächst in der Form geschrieben

$$\log \frac{(p)}{p} = \varDelta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{R}. \tag{78}$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 495 (1901).

Darin bedeutet (p) den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p den gleichen Druck dieses Mittels über der Lösung. Nach einem Verfahren, wegen dessen auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss, wird abgeleitet

$$79)\qquad \log\frac{(p)}{p} = c' + c'' + c''' + \frac{\alpha_1'}{2}c'^2 + \frac{\alpha_2''}{2}c''^2 + \frac{\alpha_3'''}{2}c'''^2 + \alpha_1''c'c'' + \alpha_1'''c'c''' + \alpha_2'''c''c'''.$$

Also wäre die corrigirte Gefrierpunktsgleichung

$$80)\qquad c' + c'' + c''' + \frac{\alpha_1'}{2}c'^2 + \frac{\alpha_2''}{2}c''^2 + \frac{\alpha_3'''}{2}c'''^2 + \alpha_1''c'c'' + \alpha_1'''c'c''' + \alpha_2'''c''c''' = \varDelta\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}\frac{J}{\overline{R}},$$

welche an Stelle von Gleichung 2) auf S. 714 zu treten hätte.

Den Zusammenhang mit der späteren Jahn'schen Theorie ersieht der Leser sofort, aber auch die vielen Einwände, die gegen diese Nernst'sche Theorie zu erheben sind und die ich nach den früheren Auseinandersetzungen ja übergehen darf. Und gegen die neue Gefrierpunktsgleichung bestehen dieselben principiellen Bedenken wie gegen die sonstige, uncorrigirte.

f) Zusammengesetzte Lösungen.

Wir müssen unterscheiden zwischen Lösungen, welche ausser einem Elektrolyt nur noch Nichtelektrolyte enthalten, und solchen, welche aus mehreren Elektrolyten gebildet sind.

Ueber den Einfluss, den der Zusatz eines Nichtelektrolyts zu einem Elektrolyt in Lösung hat, besitzen wir sehr eingehende Untersuchungen von Herrn Arrhenius[1]). Theoretisch bleiben selbstverständlich die früheren Formeln bestehen, aber die in ihnen vertretenen Grössen werden andere Werthe aufweisen, als für die reine Lösung gelten. Stellen wir die Leitfähigkeit dar durch

$$1)\qquad \varkappa = C\alpha f,$$

woselbst C eine Constante, α den Dissociationsgrad, f die Fluidität der Lösung angiebt, so wird nach erfolgtem Zusatz eines Nichtelektrolyts sein

$$2)\qquad \varkappa' = C'\alpha' f',$$

und wenn dieser Zusatz nur relativ geringfügig ist, hat man

$$3)\qquad \frac{d\varkappa}{\varkappa} = \frac{d\alpha}{\alpha} + \frac{df}{f}.$$

Herr Arrhenius hat aus zahlreichen Versuchen ermittelt, dass man für viele Zusätze annehmen darf

$$4)\qquad \varkappa' = \varkappa\left(1 - \frac{a}{2}P\right)^2,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 487 (1892).

woselbst P die Volumprocente des Zusatzes bedeutet und a eine Constante ist. In manchen Fällen reicht die Formel aus selbst bis zu Zusätzen von 20 und mehr Procent. Ich führe einige Beispiele an. Bestimmt ist a meist aus dem Verhältniss von $\frac{x'}{x}$ bei $P = 10$ Proc.; die betreffenden Zahlen sind mit einem Sternchen versehen. Die Lösungen sind wässerige:

$^1/_{20}$ n HCl		
Zusatz	$\frac{x'}{x}$ beob.	$\frac{x'}{x}$ ber.
5 Äthylalkohol . . .	0,908	0,905
10 " . . .	0,814	0,814*
15 " . . .	0,723	0,727
20 " . . .	0,645	0,647
5 Aceton	0,925	0,924
10 "	0,851	0,851*
20 "	0,719	0,714
30 "	0,603	0,591
40 "	0,503	0,479
50 "	0,419	0,378

$^1/_{100}$ n HCl		
Zusatz	$\frac{x'}{x}$ beob.	$\frac{x'}{x}$ ber.
5 Methylalkohol . .	0,924	0,924
10 " . .	0,851	0,851*
20 " . .	0,709	0,714
5 Äthylalkohol . . .	0,914	0,911
10 " . . .	0,827	0,827*
20 " . . .	0,651	0,671
5 Propylalkohol . .	0,907	0,905
10 " . .	0,815	0,815*
2,5 Aceton	0,964	0,963
5 "	0,929	0,926
10 "	0,854	0,854*
20 "	0,727	0,721
3,63 Glycerin	0,922	0,924
6,75 "	0,864	0,861
14,78 "	0,709	0,709*

$^1/_8$ n Oxalsäure		
Zusatz	$\frac{x'}{x}$ beob.	$\frac{x'}{x}$ ber.
5 Isobutylalkohol . .	0,868	0,870
10 " . .	0,749	0,749*
5 Allylalkohol . . .	0,868	0,865
10 " . . .	0,739	0,739*
2,5 Trimethylcarbinol	0,935	0,933
5 "	0,868	0,868*
3,4 Rohrzucker . . .	0,907	0,908
6,27 " . . .	0,818	0,820
9,41 " . . .	0,736	0,736*
4,66 Glycerin	0,884	0,881
8,95 "	0,777	0,777*
3,44 Dextrose	0,898	0,896
9,71 "	0,721	0,721*
3,75 Mannit	0,900	0,903
7,72 "	0,795	0,795*

$^1/_{200}$ n NaCl		
Zusatz	$\frac{x'}{x}$ beob.	$\frac{x'}{x}$ ber.
2,5 Äthylalkohol . .	0,946	0,943
5 " . .	0,883	0,886
10 " . .	0,779	0,779*
20 " . .	0,605	0,586
2,5 Aceton	0,964	0,964
5 "	0,923	0,925
10 "	0,854	0,854*
20 "	0,743	0,719
1,57 Rohrzucker . . .	0,953	0,952
3,4 " . . .	0,904	0,905
6,27 " . . .	0,816	0,816*

Die Darstellung ist in der That eine durchschnittlich gute und dieses wird noch für andere Lösungen nachgewiesen. Aus allen Ver-

suchen aber ergab sich, dass durch Zusatz eines Nichtelektrolytes die Leitfähigkeit eines Elektrolytes stets verringert wird.

Die Gesammtheit der von ihm untersuchten Elektrolytlösungen, 55, mit sechs Zusätzen, theilt Herr Arrhenius in fünf Gruppen ein; in vier von ihnen findet sich a für alle Elektrolyte bei gleichem Zusatze gleich gross; die fünfte Gruppe enthält Elektrolyte mit abweichenden Werten für a:

Zusätze					
Methylalkohol	Aethylalkohol	Isopropylalkohol	Aether	Aceton	Rohrzucker
$10^3 a$					
Gruppe 1, Säuren vom Typus HCl, Basen vom Typus KHO					
16,2	18,8	20,3	16,3	15,6	24,4
Gruppe 2, Salze vom Typus KCl					
17,5	23,4	25,6	19,9	16,2	29,9
Gruppe 3, Salze vom Typus K_2SO_4, K_2CO_3					
19,2	25,1	27,7	21,4	19,0	33,4
Gruppe 4, Salze vom Typus $BaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$					
18,0	23,9	26,9	20,9	16,7	30,9

Die Zahlen zeigen in allen vier Gruppen den gleichen Gang. Da ferner die Folge der Gruppen von unten nach oben ungefähr der Folge des Dissociationsgrades der Elektrolyte entspricht, wächst auch a mit fallender Dissociation.

Zur fünften Gruppe gehören Säuren wie H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, H_3PO_4, $H(CO_2H)_n$, ferner Chloride vom Typus $CdCl_2$, Sulfate wie $CuSO_4$, Acetate wie $CuC_4H_6O_4$. Auch bei ihnen findet sich der angezeigte Gang. Allein Mittelwerthe für Reihen von Verbindungen lassen sich nur in wenigen Fällen bilden, so für $MgSO_4$ und $ZnSO_4$.

Mit steigender Verdünnung des Elektrolytes nimmt in der Regel der Einfluss eines Zusatzes eines Nichtelektrolyts ab, a fällt also, doch bestehen auch Ausnahmen. So haben wir für Cadmiumsulfat in der Folge der obigen Zusätze:

1,5 $CdSO_4$	31,1	40,0	41,6	36,4	34,2	35,8
0,1 „	30,1	39,0	42,4!	36,5	32,5	38,2!
0,01 „	26,3	35,3	—	32,9	27,3	36,7

Und ähnlich in anderen Fällen.

Herr Arrhenius nimmt nun an, dass für starke Elektrolyte bei geringem Zusatz eines Nichtelektrolytes die Dissociation des Elektrolytes nicht merklich beeinflusst wird. Die Aenderung der Leitfähigkeit erfolgt dann aus der Aenderung der Fluidität. Nennt man die Aenderung der Reibung einer Lösung durch Austausch von 1 Vol.-Proc.

Lösungsmittel gegen 1 Vol.-Proc. Nichtelektrolyt $\Delta\varrho$, und A und B zwei Constanten, so setzt er

$$a = A + B\Delta\varrho.$$

Aus seinen eigenen Ermittelungen über $\Delta\varrho$ berechnet er nun für die oben genannten vier Gruppen von Elektrolyten:

	1000 A	B
Gruppe 1	8,24	0,355
„ 2	7,06	0,508
„ 3	7,70	0,569
„ 4	4,59	0,639 erste Berechnung
„ 5	6,63	0,558 zweite „

Mit diesen Werthen kann man in der That die a ziemlich genau darstellen, und zwar nicht bloss für die bereits genannten sechs Zusätze, sondern für noch mehrere ähnliche. Die Differenzen der berechneten gegen die beobachteten Werthe der a betragen in der überwiegenden Zahl der Fälle kaum 1 bis 5 Proc. Doch kommen auch solche bis zu 12 Proc. vor. Die benutzten Werthe von $\Delta\varrho$ sind (Reibung des reinen Wassers als Einheit):

Zusatz:	Aceton	Methylalk.	Glykol	Aether	Allylalk.	Aethylalk.	n-Butylalk.
1000 $\Delta\varrho$ . .	19	21	26	26	26	30	30

Zusatz:	Isoamylalk.	n-Propylalk.	Isobutylalk.	Glycerin	Isopropylalk.
1000 $\Delta\varrho$ . .	31	32	33	33	36

Zusatz:	Trimethylcarbinol	Dimethyläthylcarbinol	Dextrose	Milchzucker	Mannit	Rohrzucker
1000 $\Delta\varrho$ . .	40	40	40	40	43	46

Für diejenigen Elektrolyte nun, denen die obigen Formeln für a nicht genügen, nimmt Herr Arrhenius an, dass der Rest auf Rechnung einer Aenderung der Dissociation durch den Zusatz zu setzen sei und er ermittelt diese Aenderung nach der Formel 3) aus

$$\text{5)} \qquad \frac{d\alpha}{\alpha} = \left(\frac{d\varkappa}{\varkappa}\right)_{beob.} - \left(\frac{df}{f}\right)_{beob.}.$$

Die so erhaltenen procentischen Dissociationsänderungen (es sind Erniedrigungen der Dissociation) sind oft von gleicher Grössenordnung wie die procentischen Fluiditätsänderungen, mitunter überragen sie letztere sogar. Für Schwefelsäure und Oxalsäure sind sie fast gleich und betragen für alle Zusätze im Durchschnitt etwa 6×10^{-3}. Gleiches gilt für Essigsäure und Phosphorsäure, $10^3 \frac{d\alpha}{\alpha} = 13$ etwa, mit Ausschluss von Rohrzucker als Zusatz, ferner für einige Sulfate, einige Chloride u. s. f. Selbstverständlich richtet sich vieles nach der Concentration, da mit wachsender Verdünnung $d\alpha$ abnehmen wird.

Die Abhängigkeit vom Zusatz zeigt sich darin, dass im Durchschnitt der Einfluss auf die Dissociation mit wachsendem Gehalt an Hydroxylgruppen abnimmt.

Untersuchungen anderer Forscher sind zum Theil schon erwähnt, so diejenigen, welche sich auf Leitfähigkeit von Elektrolyten in alkoholischen Mischungen beziehen (S. 538). Sie stehen meist mit den Ergebnissen des Herrn Arrhenius in Einklang. So zeigen auch die Ermittelungen des Herrn Wakemann [1]) stets eine Herabsetzung der Leitfähigkeit durch Anwesenheit von Alkohol und Aceton in wässeriger Lösung. Es genügt, dieses an den Zahlen für λ_{1024} darzuthun, was durch die folgende Tabelle geschieht:

Vol.-Proc. Alkohol	Elektrolyt					
	Essigsäure	Cyanessigsäure	Glykolsäure	Monobromessigsäure	Trichloressigsäure	o-Nitrobenzoësäure
	λ_{1024}					
0	46,0	297,3	116,7	241,2	356,0	312,3
10	27,6	—	73,8	160,8	—	—
20	19,2	—	51,1	117,4	—	—
30	12,6	120,0	35,5	82,3	—	—
40	7,7	—	24,2	57,1	132,0	—
50	4,7	112,3	16,2	38,6	112,3	40,7

Die Temperatur ist wohl 25° C. Entsprechend zeigt sich auch $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ stets kleiner als bei reinen Wasserlösungen.

Die schon erwähnten Bestimmungen von Zelinsky und Krapiwin (S. 538) zeigen, dass in Mischungen von gleichen Theilen Wasser und Methylalkohol die Leitfähigkeit der Halogen- und Ammonsäuren sogar kleiner ist als in einer der Componenten. Aus den Untersuchungen des Herrn Cohen (S. 538) wissen wir bereits, dass ein Zusatz von Methylalkohol zu äthylalkoholischer Lösung die Erniedrigung auch unterbrechen kann, wenngleich die Erniedrigung gegen reine Wasserlösungen bestehen bleibt.

Bei dem Zusatz eines Nichtelektrolyts zu der Lösung eines Elektrolyts kann es geschehen, dass ersteres durch Umwandlung mit dem Lösungsmittel oder Theilmolekeln von ihm in ein Elektrolyt übergeht. Alsdann liegen die Verhältnisse wie bei Lösungen zweier Elektrolyte. Herr C. H. J. J. Fox [2]) hat einige Angaben darüber gemacht.

Der Einfluss der Temperatur auf die Grösse a ist nicht bedeutend; a fällt mit steigender Temperatur, wie die Reibung, jedoch von 25°

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 49 (1893). — [2]) Ibid. 41, 473 (1900).



bis 43° C., also für 18° Temperaturunterschied, kaum um 5 bis 8 Proc. seines Werthes. In einzelnen Fällen kommen auch grössere Aenderungen vor.

Den Untersuchungen des Herrn Arrhenius entsprechen die von Herrn R. J. Holland[1]). Als Lösungsmittel diente jedoch reiner Methylalkohol. Die zugesetzten Elektrolyte waren für KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$, NH_4NO_3, $^1/_2\,Ca(NO_3)_2$ Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, für das letztgenannte Salz auch Styrol, Aethylalkohol, Aceton, Glycerin, Aethyläther und Wasser, für NaCl Aethylalkohol, Aceton, Glycerin, Wasser. Die Concentration der Elektrolyte betrug von 0,0005 n bis 0,01 n, die Mengen der Zusätze in Volumprocenten 5, 10, 15, 20.

Die Ergebnisse stimmen, wie bemerkt, in den wesentlichen Punkten mit den von Herrn Arrhenius ermittelten überein. In allen Fällen brachte auch hier der Zusatz eine Verminderung der Leitfähigkeit hervor, die mit wachsendem Procentgehalt des Zusatzes anstieg. Auch die hierfür aufgestellte Formel des Herrn Arrhenius fand sich bestätigt, und zwar selbst bis zum Höchstgehalt von 20 Proc. an Nichtelektrolyt. Ich gebe die von Herrn Holland hierfür mitgetheilten Zahlen für eine Concentration 0,01 n:

Methylalkoholische Lösung	a	$10^{10}\,\varkappa$	
		beob.	ber.
NaCl bei 18° C.	—	650	—
+ 5 Proc. Aceton	—	632	632
+ 10 „ „	0,0055	615	615*
+ 15 „ „	—	597	598
+ 5 „ Aethylalkohol	—	598	599
+ 10 „ „	0,0161	549	549*
+ 15 „ „	—	501	501
KNO_3 bei 23,2° C.	—	754	—
+ 5 Proc. Benzol	—	686	687
+ 10 „ „	0,0181	623	623*
+ 15 „ „	—	557	563
+ 20 „ „	—	499	505
$NaNO_3$ bei 23,2° C.	—	717	—
+ 5 Proc. Benzol	—	654	657
+ 10 „ „	0,0171	599	599*
+ 15 „ „	—	542	544
+ 20 „ „	—	488	492

Von besonderem Interesse ist, dass auch ein Zusatz von Wasser eine Verminderung der Leitfähigkeit hervorbrachte. So bei NaCl, wofür folgende Angaben gemacht werden:

[1]) Wiedem. Ann. 50, 261 (1893).

	0,01 n NaCl	0,001 n NaCl
0 Proc. H_2O .	$10^{10} \varkappa_{18} =$ —	$10^{10} \varkappa_{18} = 78,4$
5 „ „ .	$10^{10} \varkappa_{18} = 564$	$10^{10} \varkappa_{18} = 66,4$
10 „ „ .	$10^{10} \varkappa_{18} = 505$	$10^{10} \varkappa_{18} = 57,9$

Dagegen scheint Wasser auf die Leitfähigkeit von $^1/_2\,Ca(NO_3)_2$ vergrössernd zu wirken. Es war für 0,01 n dieses Salzes:

0 Proc. H_2O	$10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 322$
5 „ „	$10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 399$
10 „ „	$10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 430$
15 „ „	$10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 434$
20 „ „	$10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 420$

Den Einfluss eines Zusatzes von Nichtelektrolyt auf den Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit fand auch Herr Holland als nur geringfügig.

Endlich bemerkt er, dass eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung aus seinen Versuchen nicht gefunden worden ist.

Auch Herr Nils Strindberg [1]) hat sich mit der Arrhenius'schen Formel beschäftigt und einige Controlversuche ausgeführt, weil Herr Holland bei wässerigen Lösungen fast um 30 Proc. grössere Werthe für *a* ermittelt hatte als Herr Arrhenius. Die Elektrolyte waren 0,008 n NaCl und 0,008 n bezw. 0,01 n $CuCl_2$, die Zusätze Aethylalkohol und Aceton, die mit 7,6 und 15,2 Proc. angewendet wurden. Die Versuche bestätigten die Arrhenius'schen Werthe für *a*.

Nicht ganz mit diesen Untersuchungen in Einklang stehen Bestimmungen des Herrn Roth [2]). Sie betreffen den Zusatz von Schwefeldioxyd, SO_2, zu wässerigen Lösungen. Es handelt sich dabei um an dieses Gas stets gesättigte Lösungen. In allen Fällen zeigt sich die Leitfähigkeit der Lösung von der niedrigsten angewendeten Concentration des Elektrolyts, welche 0,5 n betrug, zunächst verstärkt. Bei einigen Elektrolyten blieb diese Verstärkung bis zur höchsten angewendeten Concentration, 3 n, bestehen, so bei Sulfaten und bei Cadmium-Halogensalzen. Bei anderen nahm sie ab und ging in eine Erniedrigung über, so bei KJ, KBr, NaCl u. a. Aber auch bei Salzen der ersten Klasse weisen die Zahlen unmittelbar darauf hin, dass, wenn die Concentration des Elektrolytes noch weiter getrieben worden wäre, zuletzt die Verstärkung der Leitfähigkeit aufgehört und wohl eine Schwächung eingetreten wäre. Namentlich zeigt sich dieser Gang bei den Halogen- und salpetersauren Salzen. Ich führe einige entscheidende Zahlen für die äussersten Fälle und für den Uebergang an:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 161 (1894). — [2]) Ibid. **42**, 217 (1903).

Elektrolyt Zusatz	$10^3 \frac{1}{\varphi}$ bezogen auf Elektrolyt					
	3	2,5	2	1,5	1	0,5
	$10^4 \varkappa_{25^0}$ C.					
KJ	291	251	215	180	130	70
$KJ + SO_2$	250	239	206	190	161	119
NaCNS	119	109	106	93	75	41
$NaCNS + SO_2$	119	119	118	109	98	75
$^1/_2 CdSO_4$	60	53	52	50	40	23
$^1/_2 CdSO_4 + SO_2$	96	91	89	88	76	65

Die Zahlen spiegeln die obigen Angaben deutlich wieder. Die Thatsache der Leitfähigkeitsvergrösserung lässt, wie gesagt, auf die Entstehung eines Elektrolyts aus SO_2 (vielleicht HSO_3 oder H_2SO_4) schliessen, SO_2 ist ein abnormes Elektrolyt (S. 501). Dass die Leitfähigkeit später herabgesetzt wird, erklärt Herr Roth nicht aus Dissociationshemmung durch den Zusatz oder durch Verstärkung der Reibung, sondern aus Inanspruchnahme von Ionen des Elektrolyts zur Bildung von Salzen mit dem Schwefeldioxyd nach dem Typus $K(JSO_2)$, $K(CNSSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K(NO_3SO_2)$. Mit den Cadmiumsalzen (und vielleicht auch den Sulfaten) würde solche secundäre Salzbildung nicht erfolgen.

Aehnlich verhalten sich andere Nichtleiter. So giebt nach Herrn Hantzsch [1]) Silbernitrat in wässeriger Lösung ohne und mit Zusatz von Ammoniakgas bei 25° C. als moleculare Leitfähigkeit:

$10^{-3} \varphi$	20	40	80	160	320	640
λ für $AgNO_3$	109	—	—	—	—	121
λ „ $AgNO_3 + NH_3$	106	111	116	124	134	144

Auch hier findet also bei höheren Verdünnungen eine Vermehrung, bei niederen eine Verminderung der Leitfähigkeit statt.

Einen anderen sehr bemerkenswerthen Fall bietet das von Herrn Schaposchnikow [2]) studirte Verhalten der Mischungen von reiner Salpetersäure mit reiner Schwefelsäure. Folgende Tabelle (S. 747) enthält die Ergebnisse.

Die Leitfähigkeit der Schwefelsäure steigt hiernach ganz abnorm an schon durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure, und zwar bis zum doppelten Betrage der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Säuren selbst. Der Genannte macht nun darauf aufmerksam, dass ganz den-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 332 (1900), nach Referat in Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 116 (1902). — [2]) Ibid. 49, 705 (1904); 51, 619 (1905).

Gewichtsprocente		$10^4 \times$ Leitfähigkeit bei 25° C.	10^4 Leitfähigkeit von H_2SO_4 in Wasser bei 18° C.	
H_2SO_4	HNO_3			
100	—	146	99,9 Proc. H_2SO_4	141
97,21	2,79	788	99,4 " "	85
94,75	5,25	974	97 " "	797
92,20	7,80	1013	95 " "	1018
89,32	10,68	955	93 " "	1088
87,46	12,54	905	90 " "	1068
79,06	20,94	808	85 " "	862
69,36	30,64	762	80 " "	1096
59,33	40,67	715	70 " "	2743
50,36	49,64	682	60 " "	3715
38,66	61,36	670		
29,31	70,69	559?		
19,40	80,60	620?		
9,69	90,31	518		
5,12	94,88	433		
2,01	97,95	379		
1	99,00	423		
—	100	480		

selben Einfluss auch der Zusatz von Wasser zu Schwefelsäure hat, wie die Zahlen der beiden letzten Spalten, die deshalb hinzugefügt sind, nachweisen. Er schliesst also, dass wahrscheinlich die Schwefelsäure der zugesetzten Salpetersäure Wassermolekeln nach der Reaction

$$H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + H_2O + N_2O_5$$

entzieht und sich dann wie in diesem Wasser gelöst verhält. Die abnorme Höhe der Leitfähigkeit des Gemisches verbleibt bis etwa 35 Proc. H_2SO_4 + 65 Proc. HNO_3, dann sinkt die Leitfähigkeit unter die Summe der Leitfähigkeiten der Componenten, um zuletzt zur Leitfähigkeit der Salpetersäure anzusteigen. Den nach der Zusammensetzung der Elektrolyte normalen Werth würde die Leitfähigkeit haben bei etwa 90 Proc. H_2SO_4 + 10 Proc. HNO_3.

Diese Ergebnisse schon thun dar, dass die Verhältnisse bei der Mischung von Elektrolyten sehr verwickelt liegen können, und dass von vornherein sich so gut wie nichts über das zu Erwartende aussagen lässt. Die Thermodynamik wenigstens ist nicht in der Lage, irgend etwas zu entscheiden, da alle Functionen, von denen sie Gebrauch macht, naturgemäss unbestimmt bleiben und nur durch moleculartheoretische Betrachtungen ermittelt werden könnten. Man hat darum die Untersuchung vereinfacht und zunächst danach gefragt, wann Mischungen von Elektrolyten sich normal verhalten, die Leitfähigkeit ihrer Summe

sich additiv aus ihren Leitfähigkeiten ergiebt. Herr **Bender**[1]) nennt zwei Lösungen, für die letzteres zutrifft, „correspondirend", Herr **Arrhenius**[2]) „isohydrisch" (Bd. 3, 1, S. 115). Der erstere weist in ausgedehnten Bestimmungen nach, dass bei 18° C. correspondiren

$$1\,(NaCl),\quad 1\,(LiCl),\quad 1\,(^1/_2\,BaCl_2) \text{ mit einander}$$

und mit

$$^3/_4\,(KCl),\quad ^3/_4\,(NH_4Cl).$$

Ich führe nur zwei Beispiele an:

x	$1\,(NaCl) + x\,(^1/_2\,BaCl_2)$ $10^8 \times \varkappa$		x	$4\,(NaCl) + x\,(NH_4Cl)$ $10^8\,\varkappa$	
	beob.	additiv		beob.	additiv
1	678	678*	1	1564	1386
2	928	908	2	1888	1805
3	1149	1074	3	2195	2199*
			4	2477	2515
			5	2748	2802

Die Correspondenzstellen sind durch Sternchen hervorgehoben und stimmen mit der obigen Angabe. Sie gelten gleicher Weise für den Widerstand.

Herr **Arrhenius** weist nach, dass manche Elektrolyte in diesem Sinne auf weiten Strecken der Concentration isohydrisch sind, so Buttersäure und Essigsäure. Wässerige Lösungen von ihnen, in den Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 1$ bis $10^{-3}\varphi = 1024$ zusammengethan, geben als Leitfähigkeit immer die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen. Aehnlich verhalten sich CH_3COOH und HCl. Andere Säuren sind nur für bestimmte Concentrationen isohydrisch, der Genannte giebt in der unten angeführten Abhandlung deren 23 an. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung solcher Säuren und der Concentrationen und Leitfähigkeiten, bei denen Isohydrie stattfindet. Die Molekelnzahlen $10^3\,(N_{12})$ beziehen sich auf Liter, die Leitfähigkeiten auf Quecksilbereinheiten bei 25° C. und sind mit 10^8 multiplicirt:

HCl		$(COOH)_2$		H_3PO_4		$C_4H_6O_6$		HCOOH		CH_3COOH	
$10^3(N_{12})$	$\varkappa$	(N_{12})	$\varkappa$	(N_{12})	$\varkappa$	(N_{12})	$\varkappa$	(N_{12})	$\varkappa$	(N_{12})	$\varkappa$
0,173 7	609	0,513	607	—	—	—	—	—	—	—	—
0,046 1	169	0,062 6	140	0,337	226	—	—	—	—	—	—
0,023 8	88,6	0,033 1	85,1	0,076 4	82,2	0,520	75,0	—	—	—	—
0,004 75	18,0	0,004 88	16,3	0,007 02	16,1	0,026	16,4	0,107 7	16,9	1,000	13,8
0,001 40	5,34	0,001 35	4,92	0,001 63	4,93	0,003 24	4,90	0,012 61	5,5	0,096 5	4,89
0,000 35	1,52	0,000 40	1,58	0,000 44	1,48	0,000 49	1,50	—	—	0,009 18	1,48

[1]) Wied. Ann. **22**, 179 (1884); **31**, 872 (1887). — [2]) Ibid. **31**, 51 (1887).

Herr **Arrhenius** macht darauf aufmerksam, dass in jeder Horizontalreihe, welche ja die isohydrischen Flüssigkeiten enthält, die Leitfähigkeiten „nicht sehr von einander verschieden sind". Er schliesst dann weiter, dass, wenn zwei Säurelösungen gleiches Leitvermögen besitzen, sie isohydrisch sind. Meist nimmt bei ihrer Vermischung die Leitfähigkeit, wenn sie sich nicht geradezu als Summe ihrer Leitfähigkeiten darstellt, ein wenig zu.

Für andere Säuren liegen Messungen vor von Herrn R. **Hofmann**[1]. Sind $\varkappa_1, \varkappa_2$ die Leitfähigkeiten der gesonderten Säuren in gleichem Volumen Wasser und bedeutet $\varkappa'$ die beobachtete Leitfähigkeit beider Säuren zusammen in demselben Volumen Wasser, so findet er bei Benutzung von Schwefelsäure als ein Elektrolyt und Phosphorsäure, Salzsäure, Jodsäure, Bromwasserstoffsäure als zweites Elektrolyt stets $\varkappa' < \varkappa_1 + \varkappa_2$ und die Differenz von $\varkappa_1 + \varkappa_2$ gegen $\varkappa'$ wächst mit steigender Concentration bis zu mehr als 40 Proc. der beobachteten Leitfähigkeit. Dagegen war eine 3,22 n Salzsäurelösung von $\varkappa = 0{,}7441$ Leitfähigkeit (Temp.?) sowohl mit einer Lösung 3,32 n Bromwasserstoff von $\varkappa = 0{,}7504$ wie mit einer Lösung 4,49 n Schwefelsäure von $\varkappa = 0{,}7081$ isohydrisch. Mischungen solcher Lösungen in Volumverhältnissen zwischen 1 und 9 ergaben für die gleiche Wassermenge immer $\varkappa' = \varkappa_1 + \varkappa_2$. Auch waren die beiden letzten Lösungen unter einander isohydrisch, nach der Regel, dass zwei Lösungen, die zu einer dritten Isohydrie zeigen, auch unter sich Isohydrie aufweisen müssen. Zu der 4,49 n Schwefelsäurelösung fand sich weiter eine 4,8 n Chromsäurelösung isohydrisch. Diese letztere nun sollte zu der hervorgehobenen 3,22 n Salzsäurelösung gleichfalls Isohydrie aufweisen. Das aber trat nicht ein, $\varkappa'$ war fast um 17 Proc. kleiner als $\varkappa_1 + \varkappa_2$. Herr **Hofmann** schliesst aus dieser Thatsache auf Complexbildung in der Mischung zwischen HCl und $^1/_2\,H_2CrO_4$ und er stützt diese Ansicht dadurch, dass eine weitere Chromsäurelösung ermittelt werden konnte, nämlich von 2,05 n Gehalt, welche im Mischungsverhältniss 1 : 1 mit jener Salzsäure isohydrisch ist, nicht aber, wie es doch sein sollte, in anderen Mischungsverhältnissen.

In einer späteren Arbeit bringt Herr **Arrhenius**[2] weiteres Material zur Frage der isohydrischen Lösungen bei, nunmehr für stark dissociirbare Salze in Wasser. Folgende Tabelle (S. 750) enthält seine Ergebnisse.

Die Abweichungen sind in der That sehr geringfügig, obwohl es sich um nicht unbedeutende Concentrationen handelt. Starke Elektrolyte und schwache werden wohl der isohydrischen Regel ziemlich gut folgen, erstere, weil sie sich fast ganz dissociirt finden, letztere, weil sie sich wenig dissociiren. Die Schwierigkeit wird bei den mittleren Elektrolyten liegen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 584 (1903). — [2]) Ibid. 31, 205 (1899).

Elektrolyte	Abweichung der beob. Leitf. von der berechneten in pro Mille	Temperatur
5 ccm 1 n KCl + 5 ccm 1 n NH_4Cl .	−0,4	19,1
5 „ 0,1 n „ + 5 „ 0,1 n „ .	−1,8	19,6
5 „ 0,5 n KNO_3 + 5 ccm 0,5 n $KClO_3$	+0,3	19,5
5 „ 0,05 n „ + 5 „ 0,05 n „	+1,2	19,4
0,9 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	+2,2	18,5
2 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	+2,0	18,5
4 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	−0,5	18,5
8 „ 0,05 n „ + 0,9 „ 0,05 n „	+0,2	18,5
8 „ 0,05 n „ + 2 „ 0,05 n „	−0,5	18,5
8 „ 0,05 n „ + 4 „ 0,05 n „	−0,2	18,5
8 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	−0,2	18,5
8 „ 0,5 n „ + 0,9 „ 0,5 n „	−0,3	18,5
8 „ 0,5 n „ + 2 „ 0,5 n „	−2,2	18,5
8 „ 0,5 n „ + 4 „ 0,5 n „	−2,6	18,5
8 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	0,0	18,5
0,9 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	+0,1	18,5
2 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	−1,0	18,5
4 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	−0,6	18,5
8 „ 0,5 n „ + 2 „ 0,5 n „	0,0	18,5
8 „ 0,5 n „ + 4 „ 0,5 n „	−0,5	18,5
8 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	−0,5	18,5
2 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	−3,3	18,5
4 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	−3,0	18,5

Allein auch in dieser Hinsicht lässt sich nichts voraussagen. Herr H. Wolf[1]) hat die Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, von organischen Säuren (insbesondere Essigsäure und Weinsäure) und Alkoholen (Aethylalkohol) bei Zusatz von Salzen wie KCl, NaCl, NaBr, Natriumformiat, Natriumpropionat, Natriumacetat, Natriumvalerianat und Zinksulfat untersucht. Die Leitfähigkeit des Gemisches fand sich immer kleiner als nach additiver Berechnungsweise und die Abweichung gegen die berechneten Werthe wuchs mit steigender Concentration des beeinflussten Elektrolyts und, der Regel nach, auch mit der des beeinflussenden. Es genügt ein Beispiel anzuführen:

n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	$\varkappa_{beob.}$	Differenz	
					absolut	proc. geg. $\varkappa_1$
			0,25 KCl (1) + n Essigsäure (2)			
3,11	0,030 572	0,001 912	0,032 48	0,024 18	+ 0,008 30	27,2
1,556	0,030 572	0,001 738	0,032 31	0,027 83	+ 0,004 48	14,6
0,778	0,030 572	0,001 372	0,031 94	0,029 63	+ 0,002 31	7,6
0,1945	0,030 572	0,000 731	0,031 30	0,030 71	+ 0,000 59	1,9
			0,5 KCl (1) + n Essigsäure (2)			
3,11	0,058 52	0,001 912	0,060 43	0,044 20	+ 0,016 23	27,7
1,556	0,058 52	0,001 738	0,060 26	0,051 42	+ 0,088 4	15,1
0,778	0,058 52	0,001 372	0,059 89	0,055 32	+ 0,045 7	7,8
0,1945	0,058 52	0,000 731	0,059 26	0,058 18	+ 0,010 8	1,8

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 222 (1902).

Procentisch gegen den Werth von $\varkappa_1$, der Leitfähigkeit des Zusatzes, sind die entsprechenden Differenzen in beiden Reihen fast gleich. Untersuchungen an Weinsäure und Kaliumchlorid aber lehrten, dass doch alles von der Concentration des Zusatzes abhängt. So folgten die Differenzen bei Zusatz von 0,028 KCl der obigen Regel, dagegen bei Zusatz von 0,25 oder 0,5 gingen sie mit wachsender Concentration der Weinsäure aus positiven Werthen zu negativen über. Nur im letzteren Falle giebt es eine Mischung, für die die Leitfähigkeit additiv aus den Leitfähigkeiten der Componenten resultirt, die Concentration der Weinsäure in dieser Mischung betrug etwa 0,3 n. In allen anderen Fällen kann man gleiches Verhalten nur bei unendlicher Verdünnung erwarten.

Ueber die Arrhenius'sche Bedingung für Isohydrie habe ich bereits Bd. 3, 1, S. 114 ff. gesprochen. Dort ist auch angegeben, dass sie nicht allgemein gültig sein kann, sondern nur unter gewissen Voraussetzungen, von denen dahingestellt bleiben muss, wie weit sie zutreffen oder nicht.

Die beiden Elektrolyte seien ein- und einwerthig. Findet eine gegenseitige Einwirkung nicht statt und haben sie auch kein Ion gemeinschaftlich, so besteht Isohydrie, wenn (l. c., Gl. 178)

$$\frac{[K_1]}{K_1} + \frac{[K_2]}{K_2} = 1$$

ist, woselbst die $[K]$ die Dissociationscoëfficienten der Elektrolyte in der Mischung der Lösungen, die K diejenigen in den einzelnen Lösungen sind. Aus der obigen Gleichung folgt

$$[K_1] < K_1, \quad [K_2] < K_2.$$

Die Dissociationscoëfficienten müssen also durch die Mischung beider sich verringert zeigen.

Bleibt einer unverändert, so muss der andere auf Null sinken, der betreffende Stoff also Nichtelektrolyt werden; beide Stoffe müssen an Dissociationsfähigkeit in der Mischung zurückgehen. Wenigstens aber einer von ihnen muss diese stark verringern. Es wird, wenn überhaupt welche, wenig Fälle geben, bei denen diese Voraussetzung erfüllt sein kann, denn im Allgemeinen werden sich die Dissociationscoëfficienten durch die Vermischung nicht erheblich ändern, wenigstens nicht für bessere Elektrolyte und in nicht zu hohen Concentrationen. Das gilt, wenn den Elektrolyten kein gemeinsames Ion zukommt.

Haben dagegen die Elektrolyte ein Ion gemeinsam, so müsste für den Fall der Isohydrie sein [l. c, Gl. 184_6)]

$$6) \qquad \frac{[K_2]}{[K_1]}\frac{K_1}{K_2} = 1.$$

Dieser Fall ist der gewöhnlich betrachtete und Herr Arrhenius scheint von vornherein

$$7) \qquad [K_1] = K_1, \quad [K_2] = K_2$$

anzusetzen. Das ist für den Bestand der Bedingung unter 6) freilich nicht nöthig, es ist aber die einfachste Annahme. Sonst könnte man auch setzen

$$\text{8)} \qquad \frac{[K_1]}{K_1} = a, \quad \frac{[K_2]}{K_2} = a,$$

was bedeuten würde, dass zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Ion isohydrisch sind, wenn ihre Dissociationscoëfficienten durch die Vermischung sich in gleichem Verhältniss ändern.

Nun ergiebt sich, dass der Dissociationsgrad α mit K stetig wächst, denn wir haben

$$\text{9)} \qquad \frac{d\alpha}{dK} = -\frac{\varphi}{2}\left(1 - \frac{1 + \varphi\frac{K}{2}}{\sqrt{\left(1 + \varphi\frac{K}{2}\right)^2 - 1}}\right)$$

und die Wurzel muss positiv gerechnet werden. Ist nun $a < 1$, so wäre

$$\text{10)} \qquad [\alpha_1] < \alpha_1, \quad [\alpha_2] < \alpha_2.$$

Wir haben aber für die Leitfähigkeit der Mischung (S. 587, Gl. 50) allgemein

$$\text{11)} \qquad \lambda = \frac{\eta_1([v_1^{\cdot}] + [v_1']) \varepsilon e^2 [\alpha_1] + \eta_2([v_2^{\cdot}] + [v_2']) \varepsilon e^2 [\alpha_2]}{\eta_1 + \eta_2},$$

und da im Falle der Isohydrie sein soll

$$\text{12)} \qquad \begin{cases} ([v_1^{\cdot}] + [v_1']) \varepsilon e^2 [\alpha_1] = (v_1^{\cdot} + v_2') \varepsilon e^2 \alpha_1, \\ ([v_2^{\cdot}] + [v_2']) \varepsilon e^2 [\alpha_2] = (v_1^{\cdot} + v_2') \varepsilon e^2 \alpha_2, \end{cases}$$

damit

$$\text{13)} \qquad \lambda = \frac{\eta_1 \lambda_1 + \eta_2 \lambda_2}{\eta_1 + \eta_2}$$

wird, so folgt aus den Vergleichungen unter 10), dass wir dann ansetzen müssen

$$\text{14)} \qquad [v_1^{\cdot}] + [v_1'] > v_1^{\cdot} + v_1', \quad [v_2^{\cdot}] + [v_2'] > v_2^{\cdot} + v_2'.$$

Die Beweglichkeiten der Ionen würden hiernach in der Mischung grösser sein als in den einzelnen Lösungen.

Hätten wir umgekehrt $a > 1$ angenommen, so wäre

$$\text{15)} \qquad [\alpha_1] > \alpha, \quad [\alpha_2] > \alpha_2;$$

$$\text{16)} \qquad [v_1^{\cdot}] + [v_1'] < v_1^{\cdot} + v_1', \quad [v_2^{\cdot}] + [v_2'] < v_2^{\cdot} + v_2'$$

gefolgt. Die Beweglichkeiten der Ionen könnten dann in der Mischung der Lösungen kleiner sein als in den einzelnen Lösungen.

Beides vermöchte je nach den Elektrolyten und den Lösungsmitteln vorzukommen. Die so sehr specielle Arrhenius'sche Annahme für Isohydrie ist also nicht nöthig. Die Aenderung der Beweglichkeit ist selbstverständlich eine Folge der Aenderung der Reibungsverhältnisse.

Aus Herrn Arrhenius' Theorie folgt, dass Lösungen isohydrisch sind, wenn sie im gleichen Volumen gleiche Molekeln-Concentration eines gemeinsamen Ion haben, so dass die Leitfähigkeit nur von der Gesammtzahl der Ionen abhängt. Die Elektrolyte sollen in der Mischung die Zahlen des gemeinsamen Ion gegen einander ausgleichen; sie besitzen dann gleich viele solcher Ionen und zusammen in der Mischung so viele, als sie vor der Mischung getrennt besassen. Arrhenius selbst weist dieses für Wasserstoff als gemeinsames Ion der von ihm als isohydrisch bezeichneten Säuren nach. Die folgende Tabelle ist seiner schon citirten Abhandlung entnommen. Sie giebt die Molekelnmengen dissociirten Wasserstoffs an.

HCl	$(COOH)_2$	$C_4H_6O_6$	HCOOH	CH_3COOH	Mitte
151,5	152,6	—	—	—	152,1
42,3	35,1	—	—	—	38,7
22,03	21,37	19,07	—	—	20,82
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,33	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32
0,379	0,397	0,381	—	0,402	0,390

In der That stehen die Zahlen in den Horizontalreihen einander ziemlich nahe. Herr Tammann[1]) hat das Gleiche für die von Herrn Bender ermittelten isohydrischen Lösungen (S. 748) nachgewiesen. Immerhin bleiben nicht unerhebliche Differenzen.

Sodann sind noch die eingehenden Versuche des Herrn Wakemann[2]) über die Beeinflussung der Leitfähigkeit von Essigsäure in Wasser durch andere Säuren zu erwähnen. Er findet bei Zusatz schwacher Säuren, wie Cyanessigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure u. a., in seinen Ergebnissen eine „überraschende" Bestätigung der Arrhenius'schen Theorie der Isohydrie. Ich kann mich dem nicht ganz anschliessen. Alle mitgetheilten Tabellen zeigen, dass, mit sehr wenigen Ausnahmen, die auf Grund einer Annahme von Isohydrie berechneten Leitfähigkeiten des Gemisches kleiner sind als die unmittelbar beobachteten, und die Unterschiede steigen recht erheblich mit wachsender Verdünnung. Es bestehen also systematische Differenzen, und solche finden sich auch in den Reihen für die Dissociationscoëfficienten. Dass sie nicht noch stärker hervortreten, liegt in den meisten Fällen an dem zu grossen Mischungsverhältniss, mitunter auch an zu geringer Differenz in den zusammensetzenden Leitfähigkeiten. Dass Salzsäure sich der Regel nicht fügt, hat der Genannte selbst hervorgehoben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 173 (1894). — [2]) Ibid. 15, 159 (1894).

In Folge solcher Differenzen hat man versucht, für die Berechnung der Leitfähigkeit von Gemischen andere Regeln aufzustellen, als die aus der Annahme einer Isohydrie sich ergebenden, indem man eben von letzterer absah.

Herr Noyes[1]) untersuchte Mischungen von Elektrolyten mit beschränkt löslichen anderen Elektrolyten, insbesondere die Beeinflussung der Löslichkeit dieser durch jene. Dabei benutzt er zunächst die Grundlagen der Nernst'schen Theorie in der von ihm gewählten besonderen Fassung dieser Theorie. Ich habe schon Bd. 3, 1, S. 117 ff. nachgewiesen, dass diese Nernst'sche Theorie nur unter zwei recht besonderen Bedingungen Geltung haben kann, also nur einen sehr beschränkten Werth hat. Ob diese Bedingungen bei Herrn Noyes' Untersuchungen erfüllt waren, kann ich nicht sagen. Zweitens werden die Dissociationsgleichungen, und zwar in der Rudolphi-van't Hoff'schen Form verwendet. Drittens beruht alles auf Näherungsrechnungen. Herr Arrhenius[2]) hat denn auch nachgewiesen, dass die Noyes'sche Methode zu von den Thatsachen sehr abweichenden Ergebnissen führen kann, jedenfalls zu viel abweichenderen als seine Theorie auf Grundlage der Isohydrie. Gleichwohl darf Herrn Noyes' Verfahren ein gewisser Werth nicht abgesprochen werden, zumal auf einem Gebiete, wo noch alles so unsicher und unübersichtlich ist.

Das eine Elektrolyt sei CD, das beschränkt lösliche AB. Durch Dissociation und Wechselwirkung können wir in der Mischung acht Substanzen haben, die vier Ionen A, B, C, D und die vier zusammengesetzten Körper AB, CD, AD, CB, deren Molekelnzahlen durch a, b, c, d bezeichnet werden. Die bekannte gelöste Molekelnzahl von CD sei n, die zu ermittelnde von AB sei m. Dann ist

$$17)\qquad a+c+A=m,\quad a+d+B=m;$$

$$18)\qquad b+c+D=n,\quad b+d+C=n.$$

Aus der Nernst-Noyes'schen Löslichkeitstheorie werden noch die Gleichungen hinzugefügt (Bd. 3, 1, S. 124, Gleichung 213_2), 214_2)

$$19)\qquad a=m_0(1-\alpha_0),\quad A\times B=m_0^2\alpha_0^2,$$

woselbst m_0 sich auf den Werth der Grösse m des Elektrolyts AB in reinem Wasser bezieht und α_0 die Dissociation in reinem Wasser feststellt. Aus den Gleichungen unter 17) und 19) folgt dann

$$20)\qquad m=m_0-m_0\alpha_0+\sqrt{m_0^2\alpha_0^2+\left(\frac{c-d}{2}\right)^2}+\frac{c+d}{2}.$$

Sind c und d Null, d. h. wirken die beiden Elektrolyte auf einander chemisch nicht ein, so hat man

$$m=m_0,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 602 (1892) und 27, 266 (1898). Ich beziehe mich auf die letzte Arbeit. — [2]) l. c.



das würde bedeuten, dass die Löslichkeit des Elektrolyts AB unabhängig ist vom Elektrolyt CD.

Freilich steht nichts im Wege, der Wurzel auch das negative Zeichen zu verleihen, denn auch dann kann m noch positiv sein, namentlich wenn die Substanz AB nur schwach dissociirbar ist. Für $c = d = 0$ hätte man dann

$$m = m_0 - 2 m_0 \alpha_0,$$

und abermals

$$m = m_0,$$

wenn AB überhaupt ein Nichtelektrolyt ist. Die Löslichkeit eines Nichtelektrolyts in einer elektrolytischen Lösung würde ohne secundäre Umsetzungen mit dem Elektrolyt von der Anwesenheit dieses überhaupt unabhängig sein. Die eines Elektrolyts könnte unter gleichen Umständen nach Maassgabe der Dissociirbarkeit verringert erscheinen, so lange wenigstens letztere die Hälfte dieses Elektrolyts nicht betrifft. Das würde auf die Möglichkeit unstabiler Verhältnisse schliessen lassen, aber ich kenne keine Beispiele dafür. Ferner:

Sind die Ionen für jedes der beiden Elektrolyte gleichwerthig, so dass man hat

$$A = B, \quad C = D,$$

so wird nach 17) und 18) auch

$$c = d,$$

somit, bei positivem Wurzelzeichen

$$m = m_0 + \frac{c + d}{2}. \tag{21}$$

Soviel also von dem einen Elektrolyte mit dem anderen Elektrolyte zu nicht dissociirter Substanz sich umsetzt, soviel löst sich in diesem Falle in der Mischung mehr auf.

Sonst berechnet Herr Noyes c und d nach den Dissociationsformeln für die Umsetzungsproducte AD und CB, wofür die von Rudolphi-van't Hoff angegebenen benutzt werden. Man hat dann allgemein

$$A \times D = K_1 c^{4/3}, \quad C \times B = K_2 d^{4/3}. \tag{22}$$

Für K_1, K_2 werden die Werthe in reinem Wasser angesetzt und es werden diese Grössen nach dem Arrhenius'schen Gesetze für jedes der Elektrolyte aus seiner Leitfähigkeit berechnet.

Näherungswerthe für A, B, C, D sind

$$A = m_0 \alpha_0, \quad B = m_0 \alpha_0, \quad C = n \alpha_1, \quad D = n \alpha_1. \tag{23}$$

α_0, α_1 bedeuten die Dissociationen von AB und CD in reinem Wasser. Mit diesen erhält man aus 22) erste Näherungswerthe für c und d. Heissen diese c', d', so gehen C, D in die neuen Näherungswerthe über

$$C = (n - d') \alpha_1, \quad D = (n - c') \alpha_1,$$

während A und B unverändert bleiben. Aus 22) ergeben sich dann weitere Näherungswerthe für c, d u. s. f.

Diese Berechnungsweise soll stattfinden, wenn die Umsetzungsproducte stark dissociirt sind. Wegen der Berechnungsweise für andere Fälle verweise ich auf die Abhandlung. Die bedenklichste Annahme ist immer, dass die Dissociationscoëfficienten der Elektrolyte in der Mischung die gleichen sind wie diejenigen in ihren eigenen reinen Lösungen. Diese Annahme wird freilich auch von Herrn Arrhenius derjenigen der Isohydrie zu Grunde gelegt.

Das Schlussergebniss besteht in Folgendem:

Setzt man $m - m_0(1 - \alpha_0) = x$, $m_0^2 \alpha_0^2 = l$, und nennt die Dissociationscoëfficienten der Substanzen CD, AD, CB der Reihe nach K_b, K_c, K_d, so hat man

$$\text{I. 24)} \qquad m = m_0,$$

wenn die Umsetzungsproducte AD, CB vollständig dissociirt sind,

$$\text{II. 25)} \qquad K_{c\,\text{od.}\,d}\, x^3 + l x^2 (ln + l K_{c\,\text{od.}\,d}) x - l^2 = 0$$

als Gleichung für x (also für m), wenn das beeinflussende Elektrolyt und ein Umsetzungsproduct (CB oder AD) vollständig dissociirt sind,

$$\begin{aligned} \text{III. 26)} \quad K_{c\,\text{od.}\,d}^2 x^5 + l K_{c\,\text{od.}\,d} x^4 + l K_{c_2\,\text{od.}\,d} (K_b - 2 K_{c\,\text{od.}\,d}) x^3 \\ + l^2 (K_b - 2 K_{c\,\text{od.}\,d}) x^2 + l^2 (K_{c\,\text{od.}\,d}^2 - K_b K_{c\,\text{od.}\,d} - n K_b) x \\ + l^3 (K_{c\,\text{od.}\,d} - K_b) = 0, \end{aligned}$$

wenn nur eines der Umsetzungsproducte (CB oder AD) vollständig dissociirt ist.

Folgende Versuchsergebnisse, die Herr Noyes im Verein mit Herrn David Schwartz[1]) erhalten hat, sollen die Berechnungsweise nach II. und III. rechtfertigen. Silberbenzoat ($AgC_6H_5CO_2$) war das schwer lösliche Salz, das zweite Elektrolyt bestand in Salpetersäure (HNO_3) oder in Chloressigsäure ($CH_2ClCOOH$). Die Ionen sind $Ag^{\cdot}$, $C_6H_5CO_2'$; $H^{\cdot}$, NO_3'; $H^{\cdot}$, CH_2ClCO_2'. Also als Umsetzungsproducte sind angenommen $AgNO_3$, $C_6H_6CO_2$; $AgCH_2ClCO_2$, $C_6H_6CO_2$: Silbernitrat, Benzoësäure; chloressigsaures Silber, Benzoësäure. Für Lösungen in Salpetersäurelösungen wird die Gleichung dritten Grades, für die in Chloressigsäure die fünften Grades benutzt. Es sollen also im ersten Falle HNO_3 und $AgNO_3$ vollständig dissociirt sein, im zweiten Falle soll die vollständige Dissociation nur das chloressigsaure Silber betreffen. Die Zahlen sind:

---

[1]) l. c., S. 279.



Silberbenzoat in wässeriger Salpetersäurelösung.

Concentration von HNO_3	Löslichkeit des Silberbenzoats		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.
0,00	0,011 44	—	—
0,004 435	0,013 95	0,014 06	+ 0,78
0,008 870	0,016 98	0,017 03	+ 0,29
0,008 915	0,017 15	0,017 06	— 0,53
0,017 74	0,023 24	0,023 90	+ 2,76
0,017 83	0,023 51	0,023 96	+ 1,89
0,026 74	0,030 71	0,031 59	+ 2,79

Silberbenzoat in wässeriger Chloressigsäurelösung.

Concentration von $C_2H_3ClCO_2$	Löslichkeit des Silberbenzoats		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.
0,00	0,011 44	—	—
0,003 935	0,013 85	0,013 68	— 1,24
0,007 87	0,016 12	0,015 88	— 1,51
0,015 74	0,020 93	0,021 17	+ 1,13

In beiden Fällen übrigens wächst die Löslichkeit mit steigender Concentration des beeinflussenden Elektrolytes. Gemeinschaftliche Ionen der ursprünglichen Elektrolyte sind in beiden Fällen nicht vorhanden. In anderen Fällen tritt unter gleichen Umständen stete Abnahme der Löslichkeit ein. Die Herren Hoffmann und Langbeck [1]) theilen hierfür mehrere Beispiele mit. So bleibt sich die Löslichkeit von Benzoësäure in Wasser bei Gegenwart von Dextrose fast gleich, auch wenn die Molekelnconcentration dieses Zuckers im Cubikcentimeter von 0 bis 0,0188756 zunimmt, indem sie nur zwischen 0,000503 und 0,000505 schwankt. Aber bei Gegenwart der Elektrolyte NaCl, KCl, $NaNO_3$ und KNO_3, mit deren keinem die Säure Ionen gemeinsam hat, fällt die Löslichkeit nicht unerheblich. Die Versuche sind bei 25 und 45° C. ausgeführt. Bei Salicylsäure in Gegenwart der genannten Elektrolyte steigt die Löslichkeit erst, um dann zu fallen. In Gegenwart der Nichtelektrolyte Dextrose, Aethylalkohol, Isobutylalkohol, Rohrzucker steigt die Löslichkeit stetig an. Wie diese Säure, verhält sich auch o-Nitrobenzoësäure. Zahlen folgen bald.

Es ergiebt sich aber, dass alle Gänge vertreten sind und nichts sich voraussagen lässt, so dass die Verhältnisse so einfach, wie die Nernst'sche Theorie sie darstellt, wonach eigentlich die Löslichkeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 385 (1905).

eines Stoffes, Elektrolyt oder Nichtelektrolyt, durch Gegenwart eines anderen Stoffes, der entweder Nichtelektrolyt ist, oder zwar als Elektrolyt auftritt, aber ohne mit dem Stoff gemeinsame Ionen zu haben, überhaupt nicht beeinflusst werden sollte, nicht liegen.

Die genannten Herren wenden die Dissociationstheorie allgemein an, und zwar in derjenigen Erweiterung, die Jahn eingeführt hat. Da sich diese Theorie in den üblichen Entwickelungen hält und ich in diesem Werke (Bd. 3, 1, S. 117 ff.) dargethan habe, dass diese Entwickelungen unzulänglich sind, darf ich wegen ihrer selbst auf die Abhandlung der Herren verweisen und mich mit Angabe des Schlussergebnisses begnügen. Die Herren finden — unter der Annahme, dass der Dissociationscoëfficient einer Substanz von den eigenen Concentrationen dieser Substanz und ihrer Ionen nicht abhängt (sie sagen, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gilt) —, dass die Gesammtlöslichkeit der als ein- und einwerthig angenommenen beeinflussten Substanz in der Lösung bestimmt ist durch

27) $$C' = C_0 e^{c_0 A + c_1 B} + C_1 e^{c_0 D + c_1 E}.$$

Darin bedeutet $C' = C_0' + C_1'$ die Concentration dieser Substanz, undissociirt gedacht (also der gesammten in die Lösung gethanenen Menge), in der Lösung, C_0, C_1 sind die Concentrationen des nicht dissociirten Theiles und eines Ion der Substanz in reinem Lösungsmittel, c_0, c_1 stellen die entsprechenden Concentrationen für die beeinflussende Substanz gleichfalls im reinen Lösungsmittel dar und A, B, D, E sollen Functionen allein von Temperatur und Druck sein. Die Gleichung enthält im allgemeinen Falle vier unbekannte Grössen, mit Hülfe deren sie den Beobachtungen anzupassen ist.

Sie stellt eine Art Compromiss zwischen der Jahn'schen und der einfachen Planck'schen Dissociationstheorie dar, indem sie für die einfachen Lösungen von der letzteren, für zusammengesetzte von der ersteren Gebrauch macht und ausserdem voraussetzt, dass die Grössen, welche für die einfachen Lösungen entscheidend sind (die Functionen φ), in die zusammengesetzten ohne Aenderung eingehen. Letzteres kann kaum als zulässig angesehen werden, wenn auch viele es als fast selbstverständlich betrachten.

Ist die beeinflussende Substanz ein Nichtelektrolyt, so hat man $c_1 = 0$, somit

28) $$C' = C_0 e^{c_0 A} + C_1 e^{c_0 D}.$$

Diese Formel wird noch vereinfacht, indem gesetzt wird

29) $$C' = C_0 e^{c_0 A} + C_1,$$

also $D = 0$, so dass der dissociirte Theil trotz Löslichkeitserhöhung unverändert bleiben soll. Diese Formel genügt in der That, wenn von Rohrzucker als beeinflussender Substanz abgesehen wird. Bei diesem

Zucker werden aber Inversionen durch das Elektrolyt angenommen. A findet sich für Salicylsäure in allen Fällen positiv, also steigt die Löslichkeit dieser Säure in allen diesen Fällen mit wachsender Concentration des Nichtelektrolyts. Für o-Nitrobenzoësäuren ergiebt sich A negativ. C_1 wurde aus dem Ostwald-Arrhenius'schen Verdünnungsgesetz ermittelt. Ich führe nur zwei Beispiele an, Salicylsäure in wässeriger Aethylalkohollösung, o-Nitrobenzoësäure in gleicher Dextroselösung, beide bei 25° C.

Salicylsäure-Aethylalkohollösung $C_0 = 2{,}2417 \times 10^{-4}$, $C_1 = 0{,}6434 \times 10^{-4}$, $A = +13{,}93$				o-Nitrobenzoësäure-Dextroselösung $C_0 = 5{,}4707 \times 10^{-4}$, $C_1 = 0{,}4689 \times 10^{-4}$, $A = -3{,}216$			
$10^2 \times c_0$	$10^4 \times C'$			$10^2 \times c$	$10^4 \times C'$		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.		beob.	ber.	Differenz in Proc.
0	2,8851	2,8850	—	0	7,9396	7,9396	—
0,03704	2,8931	2,8967	— 0,12	0,03601	7,9351	7,9334	+ 0,02
0,04488	2,8970	2,8991	— 0,08	0,04497	7,9246	7,9318	— 0,09
0,07287	2,9083	2,9074	+ 0,03	0,03342	7,9305	7,9290	+ 0,02
0,1000	2,9150	2,9166	— 0,05	0,05025	7,9077	7,9237	— 0,20
0,1469	2,9343	2,9315	+ 0,10	0,1006	7,9010	7,9079	— 0,10
0,3138	2,9901	2,9852	+ 0,17	0,2563	7,8619	7,8596	+ 0,03
0,4596	3,0400	3,0333	+ 0,23	0,5280	7,7888	7,7764	+ 0,15
0,6779	3,1064	3,1071	— 0,02	0,7915	7,7224	7,6917	+ 0,38
1,3995	3,3550	3,3675	— 0,37	1,1180	7,5858	7,6034	— 0,23
1,8885	3,5280	3,5595	— 0,88				
2,1975	3,6509	3,6877	— 1,00				
2,8653	3,9253	3,9846	— 1,48				

Die Formel entspricht allerdings dem Verlaufe der beobachteten Zahlen, doch fällt es immerhin auf, dass bei Salicylsäure zuletzt die Differenzen systematisch wachsen. Auch ist der Gang überhaupt nicht sehr erheblich. Uebrigens lehren fernere Beobachtungen derselben Herren, dass die Grösse A mit steigender Temperatur algebraisch zunimmt. Man hat

bei	Salicylsäure	o-Nitrobenzoësäure	Benzoësäure
Aethylalkohol	25°: $A = +13{,}93$ 35°: $A = +16{,}62$		
Dextrose . . .	25°: $A = +\ 3{,}262$ 35°: $A = +\ 3{,}998$	25°: $A = -3{,}216$ 35°: $A = -2{,}242$	25°: $A = \ 0$ 45°: $A = +0{,}82655$
Isobutylalkohol	25°: $A = +34{,}40$ 35°: $A = +39{,}46$		

Für Elektrolyte, welche als beeinflussende Substanzen dienen, wird die Formel 27) gleichfalls vereinfacht. Es wird

30) $C_1 = C\alpha, \quad C_0 = C(1-\alpha); \quad c_1 = c\beta, \quad c_0 = c(1-\beta)$

gesetzt, α, β sind die Dissociationen der beiden Substanzen und werden wieder aus dem Ostwald'schen Veränderungsgesetz für reine Lösungen mittelst der Leitfähigkeiten ermittelt, C und c sind bekannt. Man erhält hiernach

31) $$C' = C(1-\alpha)e^{c\beta B} + C\alpha e^{c(1-\beta)E + c\beta D}.$$

Die Grössen C, D, E sind durch Näherungsrechnungen abgeleitet. Ich führe zwei Beispiele mit stärkster Variabilität der Löslichkeit an.

Benzoësäure-Natriumchloridlösung, 25° C. $B = +330{,}22$, $D = -1032{,}4$, $E = -30{,}154$				o-Nitrobenzoësäure-Natriumchloridlösung, 35° C. $B = +124{,}96$, $D = -518{,}17$, $E = -2{,}0176$			
$10^3 \times c$	$10^4 \times C'$			$10^3 \times c$	$10^4\, C'$		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.		beob.	ber.	Differenz in Proc.
0	9,9017	9,9017	—	0	11,469	11,469	—
0,03597	9,8444	9,8329	+ 0,12	0,03600	11,556	11,541	+ 0,13
0,04503	9,8089	9,8288	— 0,20	0,04496	11,573	11,552	+ 0,18
0,05992	9,7881	9,7862	+ 0,02	0,06139	11,589	11,568	+ 0,18
0,08996	9,7127	9,7272	— 0,15	0,08986	11,586	11,587	0
0,18035	9,5482	9,5479	0	0,17944	11,539	11,583	— 0,38
0,36064	9,1517	9,1827	— 0,31	0,44880	11,205	11,277	— 0,63
0,63058	8,5919	8,6286	— 0,37	0,89349	10,433	10,433	— 0,01
0,89894	8,1020	8,1012	0	1,3360	9,686	9,602	+ 0,74
1,3487	7,3448	7,3117	+ 0,34	1,7782	8,958	8,960	— 0,02
1,7958	6,6705	6,6718	— 0,01				

Die Formel reicht also auch hier aus. Die Grössen B, D, E sind durch die beiden Elektrolyte bestimmt, B ist immer positiv, D bei Benzoësäure und o-Nitrobenzoësäure negativ, bei Salicylsäure positiv, E findet sich bei Benzoësäure stets negativ, bei Salicylsäure stets positiv, bei o-Nitrobenzoësäure wesentlich positiv, doch auch negativ.

Bei alledem glaube ich nicht, dass man den Formeln eine höhere Bedeutung, denn als Interpolationsformeln, wird beimessen können; es liegen ihnen zu viele unübersichtliche Annahmen zu Grunde. Chemische Umsetzungen sind zahlenrechnerisch auch nicht berücksichtigt, worin diese Theorie gegen die Noyes'sche im Nachtheile sich befindet.

In den vorstehend beschriebenen Versuchen hatten die Elektrolyte kein Ion gemeinsam. Bei früheren Versuchen des Herrn Noyes [1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 603 (1892).

waren solche gemeinsame Ionen vorhanden, so bei denjenigen über die Löslichkeit von Thalliumchlorür, TlCl, in wässerigen Lösungen der Halogensalze KCl, NaCl, NH_4Cl. Immer trat mit steigender Concentration dieser Salze Erniedrigung der Löslichkeit von TlCl ein, und diese war für alle diese Salze die gleiche, kaum machten sich zwischen ihnen auch nur geringe Unterschiede geltend. So fand sich

Concentration des beeinflussenden Elektrolyts KCl, NaCl, NH_4Cl	Löslichkeit von Thalliumchlorür TCl
0	0,016 12
0,025	0,008 72
0,050	0,005 92
0,1	0,003 97
0,2	0,002 69
0,8	0,001 70

Nur sehr wenig davon verschieden war die Löslichkeit in HCl-Lösungen, nämlich für die Concentrationen bis 0,2

0,008 69, 0,0585, 0,003 84, 0,002 54.

Ebenso gleiche Wirkung auf die Löslichkeit von TlCl übten die Salze

$MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$.

Es war

Concentration von XCl_2 . . .	0	0,025	0,05	0,1	0,2
Löslichkeit von TlCl	0,016 12	0,009 01	0,006 20	0,004 17	0,002 83

Abweichende Zahlen giebt $CdCl_2$, nämlich für die gleichen

Concentrationen	0,016 12	0,010 40	0,007 80	0,005 78	0,004 27

also erheblich höhere und weniger variirende.

Die Versuche über die Löslichkeit von Bleichlorid, $PbCl_2$, bei Gegenwart der gleichen Elektrolyte, führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

Das alles entspricht einigermaassen der Nernst'schen Theorie (die Löslichkeit von $PbCl_2$ wird jedoch durch $HgCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$ vergrössert, statt verkleinert zu werden), wie auch in denjenigen Fällen, die schon Bd. 3, 1, S. 118 ff. mitgetheilt sind.

Dort (l. c., S. 124 f.) sind auch die Formeln aufgeführt, auf Grund deren Herr Noyes damals die Dissociation von Elektrolyten aus ihrer Beeinflussung der Löslichkeit anderer Elektrolyte berechnen zu können gemeint hat. Diese Formeln können durch seine spätere allgemeine Theorie nicht berührt werden, da die Elektrolyte so gewählt sind, dass Umsetzungen zwischen ihnen nicht stattfinden, sie also unverändert

neben einander bestehen. Die mit ihnen berechneten Dissociationen stimmen aber in keiner Weise mit den aus den Leitfähigkeiten auf Grund des Arrhenius'schen Gesetzes berechneten. Es genügt völlig, wenn ich ein einziges Beispiel anführe, die Dissociation von KCl.

Concentration von K Cl	Dissociation aus		Dissociationscoëfficient aus	
	Löslichkeit von TlCl	Leitfähigkeit	Löslichkeit von TlCl	Leitfähigkeit
0,016	0,938	0,933	4,4	4,8
0,03	0,887	0,910	4,7	3,6
0,05	0,843	0,891	4,4	2,8
0,1	0,748	0,861	4,5	1,9
0,2	0,652	0,828	4,1	1,3

Die letzten beiden Spalten enthalten die Werthe von K, aus der Ostwald'schen Gleichung mit Hülfe der Dissociation berechnet. Da die Zahlen der vorletzten Spalte wohl als einander fast gleich angesehen werden dürfen, während die der letzten Spalte stark fallen, schliesst Herr Noyes, dass die Methode der Löslichkeitsbeeinflussung zu richtigen Werthen für die Dissociation führe, die der Leitfähigkeiten nicht. Aber die ganz entgegengesetzte Ansicht des Herrn Arrhenius ist schon erwähnt.

Wie Probleme dieser und ähnlicher Art auf Grund der Planck'schen Dissociationslehre vollständig zu behandeln sind, habe ich in Bd. 3, 1, S. 127 ff. an einem wichtigen Beispiele dargethan. Die Gleichungen auszuführen, hat gegenwärtig noch keinen Werth, weil die in ihnen vertretenen Grössen in keinem Falle bekannt sind.

Kehren wir zu der Betrachtung der Leitfähigkeiten zurück. Es sei ein ein- und einwerthiges Elektrolyt $A_1 B_1$ gegeben, welches mit einer Reihe von Elektrolyten $A_1 B_2$, $A_1 B_3$, $A_1 B_4$ u. s. f. das eine Ion A_1, mit einer anderen solchen Reihe $A_2 B_1$, $A_3 B_1$, $A_4 B_1$ u. s. f. das zweite Ion gemeinsam hat. Die für sie entscheidenden Grössen bezeichnen wir durch Anhängen der betreffenden Buchstaben als Indices. Demnach sind die Concentrationen der Elektrolytreste und der jeweiligen Ionen

$$c_{A_1B_1},\ c_{A_1}^{(1)},\ c_{B_1}^{(1)};\quad c_{A_1B_2},\ c_{A_1}^{(2)},\ c_{B_2};\quad c_{A_1B_3},\ c_{A_1}^{(3)},\ c_{B_3};\quad \ldots;\quad c_{A_1B_k},\ c_{A_1}^{(k)},\ c_{B_k}$$

$$c_{A_2B_1},\ c_{A_2},\ c_{B_1}^{(2)};\quad c_{A_3B_1},\ c_{A_3},\ c_{B_1}^{(3)};\quad c_{A_4B_1},\ c_{A_4},\ c_{B_1}^{(4)};\quad \ldots;\quad c_{A_kB_1},\ c_{A_k},\ c_{B_1}^{(k)}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$32)\ (\overline{R}\log c_{A_1B_1} - \varphi_{A_1B_1})\,\delta N_{A_1B_1}$$
$$+ [\overline{R}\log(c_{A_1}^{(1)} + c_{A_1}^{(2)} + c_{A_1}^{(3)} + \cdots + c_{A_1}^{(k)}) - \varphi_{A_1}]\,\delta(N_{A_1}^{(1)} + N_{A_1}^{(2)} + N_{A_1}^{(3)} + \cdots + N_{A_1}^{(k)})$$
$$+ [\overline{R}\log(c_{B_1}^{(1)} + c_{B_1}^{(2)} + c_{B_1}^{(3)} + \cdots + c_{B_1}^{(k)}) - \varphi_{B_1}]\,\delta(N_{B_1}^{(1)} + N_{B_1}^{(2)} + N_{B_1}^{(3)} + \cdots + N_{B_1}^{(k)})$$
$$+ \sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{A_1B_i} - \varphi_{A_1B_i})\,\delta N_{A_1B_i} + \sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{B_i} - \varphi_{B_i})\,\delta N_{B_i}$$
$$+ \sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{A_iB_1} - \varphi_{A_iB_1})\,\delta N_{A_iB_1} + \sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{A_i} - \varphi_{A_i})\,\delta N_{A_i} = 0.$$

Hierin nun ist allgemein

$$33)\qquad \delta N_{A_1}^{(i)} = -\,\delta N_{A_1B_i},\quad \delta N_{B_1}^{(i)} = -\,\delta N_{A_iB_1},$$

und da für jedes Elektrolyt die N beliebig angesetzt werden können, folgt zunächst aus den gemeinschaftlichen Ionen in der üblichen Form, weil $\delta N_{A_1}^{(1)} = \delta N_{B_1}^{(1)} = -\,\delta N_{A_1B_1}$ ist

$$34_1)\quad \frac{(c_{A_1}^{(1)} + c_{A_1}^{(2)} + c_{A_1}^{(3)} + \cdots + c_{A_1}^{(k)})\,(c_{B_1}^{(1)} + c_{B_1}^{(2)} + c_{B_1}^{(3)} + \cdots + c_{B_1}^{(k)})}{c_{A_1B_1}} = K_{A_1B_1}$$

oder

$$34_2)\quad \frac{\sum_{i=1}^{i=k} c_{A_1}^{(i)} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_1B_1}} = K_{A_1B_1}.$$

Weiter müssen noch die Beziehungen bestehen:

$$35)\quad \frac{c_{B_2} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{A_1}^{(i)}}{c_{A_1B_2}} = K_{A_1B_2},\quad \frac{c_{B_3} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{A_1}^{(i)}}{c_{A_1B_3}} = K_{A_1B_3},\quad \ldots,$$
$$\frac{c_{B_k} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{A_1}^{(i)}}{c_{A_1B_k}} = K_{A_1B_k};$$

$$36)\quad \frac{c_{A_2} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_2B_1}} = K_{A_2B_1},\quad \frac{c_{A_3} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_3B_1}} = K_{A_3B_1},\quad \ldots,$$
$$\frac{c_{A_k} \times \sum_{i=1}^{i=k} c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_kB_1}} = K_{A_kB_1}.$$

Wenn man aus diesen Systemen von Gleichungen je zwei unter einander stehende multiplicirt und die Gleichung unter 34_2) anwendet, folgt allgemein

$$37_1)\quad \frac{c_{A_i}c_{B_{i'}}}{c_{A_1B_{i'}}c_{A_iB_1}}\,c_{A_1B_1} = \frac{K_{A_1B_{i'}}K_{A_iB_1}}{K_{A_1B_1}},\quad i,\ i' = 2,\ 3,\ \ldots,\ k.$$

Wir führen jetzt die Dissociationsgrade und die ursprünglichen Molekelnzahlen der Elektrolyte ein, dann ist allgemein

$$38)\quad \begin{cases} c_{A_1}^{(i)} = \dfrac{(N_{A_1B_i})}{N}\alpha_{A_1B_i}, & c_{B_1}^{(i)} = \dfrac{(N_{A_iB_1})}{N}\alpha_{A_iB_1}; \\ c_{A_i} = \dfrac{(N_{A_iB_1})}{N}\alpha_{A_iB_1}, & c_{B_i} = \dfrac{(N_{A_1B_i})}{N}\alpha_{A_1B_i} \end{cases}$$

$$39)\quad c_{A_1B_i} = \frac{(N_{A_1B_i})}{N}(1-\alpha_{A_1B_i}), \quad c_{A_iB_1} = \frac{(N_{A_iB_1})}{N}(1-\alpha_{A_iB_1}).$$

N bedeutet die Summe **aller** Molekeln der Lösung. Hiernach folgt aus 34) und 37)

$$34_3)\quad \begin{aligned} & K_{A_1B_1}N(1-\alpha_{A_1B_1}) \\ & = [(N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1} + (N_{A_1B_2})\alpha_{A_1B_2} + \cdots + (N_{A_1B_k})\alpha_{A_1B_k}] \\ & \times [(N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1} + (N_{A_2B_1})\alpha_{A_2B_1} + \cdots + (N_{A_kB_1})\alpha_{A_kB_1}] \end{aligned}$$

$$37_2)\quad \begin{aligned} & \frac{K_{A_1B_{i'}}K_{A_iB_1}}{K_{A_1B_1}} N \frac{(1-\alpha_{A_1B_{i'}})(1-\alpha_{A_iB_1})}{1-\alpha_{A_1B_1}} \\ & = \alpha_{A_1B_{i'}}\alpha_{A_iB_1}(N_{A_1B_1}), \quad i', i = 2, 3, \ldots, k \end{aligned}$$

Die erste dieser Beziehungen hat Herr **Osaka**[1]) angegeben. An Stelle der folgenden Beziehungen unter 37_2) hat er ganz andere nach Herrn **Arrhenius**, wonach sein soll

$$38')\quad (N_{A_{i'}B_1})\alpha_{A_{i'}B_1}(N_{A_1B_i})\alpha_{A_1B_i} = (N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1}(N_{A_{i'}B_i})\alpha_{A_{i'}B_i}, \quad i', i = 1, 2, 3, \ldots, k.$$

$\alpha_{A_{i'}B_i}$ wäre die Dissociation und $\alpha_{A_{i'}B_i}(N_{A_{i'}B_i})$ die entsprechende Ionenconcentration eines Elektrolyts $A_{i'}B_i$. Ein solches Elektrolyt könnte in der Lösung vorhanden sein, wenn die Elektrolyte der beiden Reihen Umsetzungen mit einander eingehen.

Wir können die Gleichung 38') einfacher schreiben

$$38_1')\quad c_{A_iB_k}c_{A_kB_i} = c_{A_iB_i}c_{A_kB_k},$$

oder

$$38_2')\quad \frac{(N_{A_iB_k})(N_{A_kB_i})}{(N_{A_iB_i})(N_{A_kB_k})} = \frac{\alpha_{A_iB_i}\alpha_{A_kB_k}}{\alpha_{A_iB_k}\alpha_{A_kB_i}}.$$

Es handelte sich dann um vier Stoffe, die vier Paare bilden mit je einem gemeinsamen Ion und die zugleich sich zu zwei Paaren ordnen, in deren jedem die Componenten aus verschiedenen Ionen zusammengesetzt sind. Der Fall tritt ein, wenn wir zwei Elektrolyte mit verschiedenen Ionen in Mischung bringen und nur die ungleichnamigen Ionen mit einander Verbindungen eingehen, nicht die gleichnamig geladenen. Wir kommen später auf diesen Fall zurück (S. 780).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 539 (1901).

Man erhält aber unter Anwendung von 38') auf 34_3)

$$
39')\quad \begin{aligned} & K_{A_1B_1}N(1-\alpha_{A_1B_1}) \\ = & (N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1}\{(N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1} + (N_{A_1B_2})\alpha_{A_1B_2} + \cdots + (N_{A_1B_k})\alpha_{A_1B_k} \\ & + (N_{A_2B_1})\alpha_{A_2B_1} + (N_{A_2B_2})\alpha_{A_2B_2} + \cdots + (N_{A_2B_k})\alpha_{A_2B_k} \\ & + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ & + (N_{A_kB_1})\alpha_{A_kB_1} + (N_{A_kB_2})\alpha_{A_kB_2} + \cdots + (N_{A_kB_k})\alpha_{A_kB_k}\} \end{aligned}
$$

In dieser Form ist die Gleichung zuerst von Herrn Arrhenius[1]) aufgestellt. Die Gleichungen unter 38') treffen aber nach diesem Forscher[2]) zu, wenn die Elektrolyte in der ungesonderten Lösung Paare isohydrischer Lösungen bilden, also die Bedingungen in Bd. 3, 1, S. 114f. erfüllt sind. Die Grösse in der { } dividirt durch N giebt übrigens die Concentration aller in der Lösung überhaupt vorhandenen Anionen oder Kationen. Ist diese Concentration c, so geht die Gleichung 39') auch über in

$$
40)\quad \frac{c\,c_{A_1}}{c_{A_1B_1}} = \frac{c\,c_{B_1}}{c_{A_1B_1}} = K.
$$

Dass diese Arrhenius'schen Beziehungen nur in besonderen Fällen bestehen, ist selbstverständlich: alle Elektrolyte müssen isohydrisch gemischt sein.

Man hat nun weiter allgemein

$$
41)\quad \frac{c\,c_{A_{i'}}}{c_{A_{i'}B_i}} = \frac{c\,c_{B_i}}{c_{A_{i'}B_i}} = K, \quad i', i = 1, 2, 3, \ldots
$$

Von diesen Beziehungen hat Herr Barmwater[3]) Gebrauch gemacht, um sie auf die Berechnung von Leitfähigkeiten anzuwenden. Er schreibt

$$
42)\quad \begin{cases} 1-\alpha_1 = L_1\alpha_1(\eta_1\alpha_1 + \eta_2\alpha_2 + \eta_3\alpha_3 + \cdots + \eta_n\alpha_n), \\ 1-\alpha_2 = L_2\alpha_2(\eta_1\alpha_1 + \eta_2\alpha_2 + \eta_3\alpha_3 + \cdots + \eta_n\alpha_n), \\ \vdots \\ 1-\alpha_n = L_n\alpha_n(\eta_1\alpha_1 + \eta_2\alpha_2 + \eta_3\alpha_3 + \cdots + \eta_n\alpha_n). \end{cases}
$$

Die L sind die reciproken Werthe der K, die η haben die uns bekannte Bedeutung der Aequivalentzahlen. Für die L nimmt der Genannte die Werthe, welche diesen Grössen in den einzelnen reinen Lösungen zukommen, indem er sie aus dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze mit den Leitfähigkeiten dieser Lösungen berechnet. Die Gleichungen 42) gestatten dann die α für die Mischung der Lösungen abzuleiten. Ist dieses geschehen — wegen des besonderen Rechenverfahrens wird auf die Abhandlung verwiesen —, so giebt die

---

[1]) Unter anderem Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 208 (1899). — [2]) Ibid. 2, 294 (1888). — [3]) Ibid. 45, 555 (1903).

Gleichung unter 50), S. 587 dieses Bandes, die Leitfähigkeit. Freilich findet die letztere Gleichung nur angenähert Anwendung, indem sie geschrieben wird

$$43)\quad K = \eta_1 \alpha_1 \lambda_{1\infty} + \eta_2 \alpha_2 \lambda_{2\infty} + \cdots + \eta_n \alpha_n \lambda_{n\infty} = K_1 + K_2 + \cdots + K_n$$

und für die λ_∞ Werthe eingesetzt werden, die diesen Grössen in den gesonderten Lösungen zukommen. Hieraus schon ergiebt sich, dass das ganze Verfahren nur für isohydrische Gemische Sinn haben kann und nur für starke Verdünnungen. Bei den gewählten Beispielen trifft dieses fast zu. Trotzdem sind in einzelnen Fällen die Abweichungen der berechneten Leitfähigkeiten von den unmittelbar beobachteten nicht unerheblich und zuweilen auch systematisch. Ich darf mich auf zwei Beispiele (s. nebenstehende Tabelle) beschränken.

Aus einer früheren Theorie hat der gleiche Gelehrte [1]) an Stelle der Gleichungen unter 42) andere Gleichungen abgeleitet, die allgemein die Form haben

$$44)\quad 1 - \alpha_i = F_i \sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \cdots + \eta_n}; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n,$$

woselbst F_i eine Function von Druck und Temperatur ist. Die Gleichung 43) wird beibehalten. Seine eigenen Prüfungen haben eigentlich kein günstiges Ergebniss für seine Berechnungen gehabt; die Abweichungen gegen die durch Beobachtung der Leitfähigkeiten erhaltenen Werthe waren vielfach recht bedeutend, und in den meisten Fällen zeigten sie einen systematischen Gang. Gleiche Folgerung ist aus den entsprechenden Prüfungen durch Herrn Sabat [2]) zu entnehmen. Es darf darum auf die Abhandlungen verwiesen werden. Auch sind Formeln nach Art der unter 44) gegebenen physikalisch kaum recht zu deuten.

Einen anderen Weg, Einsicht in das Verhalten gemischter Lösungen zu gewinnen, bietet die Bestimmung der Hittorf'schen Ueberführungszahlen in solchen Lösungen. Hittorf [3]) selbst hatte bereits nachgewiesen, dass auch in gemischten Elektrolyten für die Leitfähigkeit nur die Ionen maassgebend sind, nicht die unzersetzten Theile der Elektrolyte. Davon ist schon bei der Aufstellung der Leitungsformeln, S. 576 ff., Gebrauch gemacht. Spätere Untersuchungen rühren von Herrn Schrader [4]) her. Ich theile hier zunächst die Ergebnisse mit, die Herr Hopfgartner [5]) ermittelt hat.

Es seien zwei binäre Elektrolyte gegeben mit verschiedenen Kationen oder Anionen, wir sprechen von Kationen. Wir nehmen von jedem gesondert eine Lösung und bezeichnen die Molekelnzahlen der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 424 (1899). — [2]) Ebenda 41, 224 (1902). — [3]) Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften 21, 65 ff. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 498. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 115 (1898).



Essigsäure (1) und Glycolsäure (2)

$\lambda_{1\infty} = 350,2, \quad \lambda_{2\infty} = 350,8.$

$10^6\,\eta_1$	$10^6\,\eta_2$	$10^{-6}\,L_1$	$10^{-6}\,L_2$	α_1 aus 42)	α_2 aus 42)	$10^6 \times \varkappa_1 = \eta_1\alpha_1\lambda_{1\infty}$	$10^6 \times \varkappa_2 = \eta_2\alpha_2\lambda_{2\infty}$	$10^6 \times \varkappa = (\varkappa_1 + \varkappa_2)\,10^6$ beob.	ber.	Differenz in Proc.
5,115	2,604	56,37	6,997	0,027 58	0,018 60	49,41	169,95	219,4	220,0	— 0,27
10,367	2,604	56,37	6,997	0,024 76	0,169 80	89,88	155,13	245,0	245,0	0
26,367	2,604	56,37	6,997	0,019 71	0,139 37	181,96	127,34	309,3	308,5	+ 0,26
51,963	2,604	56,37	6,997	0,015 70	0,113 86	285,68	104,03	389,7	390,8	— 0,28
5,392	5,007	56,37	6,783	0,020 44	0,147 79	38,60	259,60	298,2	298,2	— 0,03
10,367	5,007	56,37	6,783	0,019 27	0,140 38	69,97	246,59	316,6	316,6	+ 0,03
26,367	5,007	56,37	6,783	0,016 58	0,122 87	153,07	215,83	368,9	369,9	— 0,27
51,963	5,007	56,37	6,783	0,013 96	0,105 29	254,09	184,95	439,0	438,8	+ 0,05
5,392	12,738	56,37	6,029	0,012 97	0,100 50	24,49	449,11	473,6	474,8	— 0,25
10,367	12,738	56,37	6,029	0,012 66	0,098 32	45,96	439,33	485,3	485,0	+ 0,06
26,105	12,738	56,37	6,029	0,011 81	0,092 28	108,00	412,36	500,4	518,8	+ 0,3
51,963	12,738	56,37	6,029	0,010 73	0,084 42	195,20	377,25	572,5	574,5	— 0,35
5,392	25,107	56,37	6,514	0,009 18	0,074 26	17,34	653,44	671,3	671,2	+ 0,02
10,367	25,107	56,37	6,514	0,009 07	0,073 42	32,94	646,62	679,6	678,5	+ 0,16
26,367	25,107	56,37	6,514	0,008 74	0,070 92	80,74	624,63	705,4	705,7	— 0,04

Propionsäure (1) und Buttersäure (2).

$\lambda_{1\infty} = 343,7, \quad \lambda_{2\infty} = 337,8.$

$10^6\,\eta_1$	$10^6\,\eta_2$	$10^{-6}\,L_1$	$10^{-6}\,L_2$	α_1 aus 42)	α_2 aus 42)	$10^6 \times \varkappa_1$	$10^6 \times \varkappa_2$	beob.	ber.	Differenz in Proc.
6,333	16,916	72,718	61,717	0,022 66	0,026 59	49,31	151,93	201,2	202,1	— 0,44
6,333	50,128	72,718	61,847	0,014 43	0,016 92	31,40	286,49	317,9	319,2	— 0,4
16,108	6,650	70,717	63,201	0,024 22	0,027 02	134,08	60,69	194,8	194,6	+ 0,1
16,108	50,128	70,717	61,847	0,013 79	0,015 74	76,36	266,53	342,9	341,8	+ 0,3
31,749	6,650	69,597	63,201	0,019 00	0,020 88	207,30	46,90	254,2	252,6	+ 0,6
31,749	16,916	69,597	61,717	0,016 68	0,018 77	182,00	107,24	289,2	216,7	+ 0,87

Kationen in der Raumeinheit mit N', N'', die Beweglichkeiten dieser Kationen unter gleichen Umständen mit l', l'', die in der Zeiteinheit durch eine Querschnittseinheit von der Anode zur Kathode wandernden Mengen mit ν', ν'', so haben wir (S. 618)

$$45)\qquad \frac{N'}{N''} = \frac{\nu'}{\nu''}\frac{l''}{l'}.$$

Nun vermischen wir die beiden Lösungen zu einer Lösung mit den beiden Elektrolyten und benutzen die gleichen Bezeichnungen, in eckige Klammern gesetzt, so ist

$$46)\qquad \frac{[N']}{[N'']} = \frac{[\nu']}{[\nu'']}\frac{[l'']}{[l']}.$$

Haben sich die Dissociationsverhältnisse der beiden Elektrolyte durch die Vermischung nicht etwa in gleicher Weise geändert, was freilich bei nahestehenden Elektrolyten möglich wäre, so wird man aus der Differenz

$$47)\qquad \frac{[N']}{[N'']} - \frac{N'}{N'} = \frac{[\nu']}{[\nu'']}\frac{[l'']}{[l']} - \frac{\nu'}{\nu''}\frac{l''}{l'} = \left(\frac{[\nu']}{[\nu'']} - \frac{\nu'}{\nu''}\right)\frac{l''}{l'},$$

— letzteres nach dem zweiten Gesetze von Kohlrausch — entnehmen können, ob diese Verhältnisse die gleichen sind wie vor der Vermischung oder andere. Viel erfährt man also eigentlich nicht auf diesem Wege.

Die Elektrolytpaare, die der Genannte benutzte, waren Chlornatrium und Salzsäure, sowie Chlorbaryum und gleichfalls Salzsäure, in einigen Fällen auch Magnesiumsulfat und Kupfersulfat. Als Beweglichkeiten sind angenommen

Na	H	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Cu
41	290	30	26	24

somit

$$\frac{l''}{l'} = 7{,}073, \quad = 9{,}667, \quad = 0{,}923,$$

indem l' sich bezieht auf H, Mg, l'' auf Na, $\frac{1}{2}$ Ba, $\frac{1}{2}$ Cu. Die Grössen N' und N'' wurden nach der Rudolphi'schen Formel (S. 695) berechnet, wobei Rudolphi's Angaben für die Dissociationscoëfficienten benutzt sind. Als Ionen für $BaCl_2$ sind Ba und Cl angenommen. Die Ermittelung der ν geschah nach der Hittorf'schen Methode (S. 619). Die ursprünglichen Lösungen waren wässerige Normallösungen, mit ein Grammäquivalent im Liter. Diese Lösungen wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Es ergab sich

Mischungsverhältniss	$\frac{[\nu']}{[\nu'']}$	$\frac{[N']}{[N'']}$	$\frac{N'}{N''}$	Differenz
NaCl und HCl.				
1 Vol. NaCl + 9 Vol. HCl	0,0151	0,1069	0,1101	— 0,0042 = — 4 Proc.
1 „ NaCl + 4 „ HCl	0,0314	0,2222	0,2338	— 0,0116 = — 5 „
1 „ NaCl + 1 „ HCl	0,1024	0,7242	0,8330	— 0,1088 = — 15 „
4 „ NaCl + 1 „ HCl	0,5336	3,7742	3,0316	+ 0,7426 = + 20 „
9 „ NaCl + 1 „ HCl	0,9469	6,6974	6,5736	+ 0,1238 = + 2 „
1 „ $\frac{NaCl}{5}$ + 1 „ $\frac{HCl}{5}$	0,1313	0,9287	0,8968	+ 0,0319 = + 3 „
$^1/_2$ $BaCl_2$ und HCl.				
1 Vol. $^1/_2 BaCl_2$ + 4 Vol. HCl . .	0,0120	0,1160	0,0995	+ 0,0165 = + 15 Proc.
1 „ $^1/_2 BaCl_2$ + 1 „ HCl . .	0,0487	0,4708	0,3434	+ 0,1274 = + 37 „
2 „ $^1/_2 BaCl_2$ + 1 „ HCl . .	0,0934	0,9029	0,7120	+ 0,1909 = + 21 „
1 „ $^1/_2 \frac{BaCl_2}{5}$ + 1 „ $\frac{HCl}{5}$ . .	0,0530	0,5123	0,3923	+ 0,1200 = + 24 „
$^1/_2 MgSO_4$ und $^1/_2 CuSO_4$.				
1 Vol. $^1/_2 MgSO_4$ + 1 Vol. $^1/_2 CuSO_4$	0,9857	0,9098	1,2112	— 0,3014 = — 33 Proc.
2 „ $^1/_2 MgSO_4$ + 1 „ $^1/_2 CuSO_4$	1,8712	1,7271	2,0901	— 0,3630 = — 21 „

Die Differenzen sind doch eigentlich recht bedeutend. Höchstens bei NaCl und HCl könnte man sie, da sie im Durchschnitt procentisch sich fast aufheben, als nicht entscheidend ansehen. Bei den anderen Elektrolyten aber sind sie systematisch und wie man sieht, sehr gross. Demnach wird man aus ihnen kaum entnehmen können, dass die Dissociationsverhältnisse der Elektrolyte durch die Vermischung keine Aenderung erfahren haben. Herr Hopfgartner freilich sieht die Sachlage etwas anders an. Und freilich sind die Beobachtungen schwierig und die Berechnungen zum Theil sehr unsicher. Er macht noch folgende Bemerkung:

Sind $[M']$, $[M'']$ die in der Mischung übergeführten Mengen der beiden Kationen, $[A']$, $[A'']$ die ohne jeden secundären Vorgang an der Kathode abgeschiedenen, so hat man

$$48)\qquad \frac{[M']}{[A']} = [z'], \quad \frac{[M'']}{[A'']} = [z''].$$

A' und A'' sind einzeln nicht bekannt, ebenso wenig sind $[z']$, $[z'']$, die Ueberführungszahlen, bekannt. Nimmt man aber an, dass letztere in der Mischung der Elektrolyte den gleichen Wert haben, wie jedem mit Bezug auf das Kation gleich concentrirten Elektrolyt für sich zukommt, setzt also

$$[z'] = z', \quad [z''] = z'',$$

so geben die obigen Gleichungen die Werthe für $[A']$ und $[A'']$, also auch $[A' + A'']$. Rechnet man diese Zahlen in Silberäquivalenten um,

so kann man sie mit der während des Stromganges im Silbervoltameter abgeschiedenen Silbermenge vergleichen, also prüfen, ob die obige Annahme über die Ueberführungszahlen gerechtfertigt ist. Wegen der umfänglichen Rechnungen verweise ich auf die Abhandlung, ebenso wegen der für die z', z'' angesetzten Werthe nach Herrn F. Kohlrausch. Das Ergebniss ist ein für die Annahme günstiges. Es erreichen die Unterschiede zwischen der berechneten Silbermenge und der ermittelten bei Mischungen mit NaCl und HCl, sowie bei $\frac{1}{2} BaCl_2$ und HCl höchstens 4,5 Proc. und ihre Zeichen wechseln auch genügend oft. Bei $\frac{1}{2} MgSO_4$ und $\frac{1}{2} CuSO_4$ steigen sie freilich bis 19 Proc., jedoch unter Zeichenwechsel. „Es ergiebt sich also, dass die Annahme der Unveränderlichkeit der Ueberführungszahlen in Gemischen bis zu mässigen Concentrationen der Lösungen begründet ist", sagt Herr Hopfgartner.

Aehnliche Versuche rühren von Herrn Hoffmeister[1]) her. Indem er jedoch auch die Leitfähigkeit bestimmte, konnte er nach einer Formel von Jahn[2]) die Molekelnzahlen für die einzelnen Kationen aus seinen Versuchen ermitteln. Diese Formel lautet in unseren bisherigen Bezeichnungen für eines der N

$$[N] = \frac{[\nu]\varkappa}{li}, \tag{49}$$

woselbst noch $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Mischung und i die Stärke des angewandten Stromes bedeutet. Bestimmt man hiernach die $[N]$ in der Mischung und berechnet andererseits die N für die einzelnen gesonderten Lösungen nach der als zutreffend angenommenen Rudolphi'schen Formel, so giebt eine Vergleichung der so erhaltenen Zahlen eine Uebersicht darüber, ob und wie sich die Dissociation der Elektrolyte durch die Vermischung geändert hat.

Herr Hoffmeister hat als Elektrolytpaare Silbernitrat und Salpetersäure genommen, sowie Natriumacetat und Essigsäure. Jahn[3]) vereinigt seine Ergebnisse in zwei Tabellen, die ich hier zusammenfasse:

$10^{-3}\varphi$	$[N_{Ag}]$	N_{Ag}	$[N_H]$	N_H	$[N_{Na}]$	N_{Na}
2	0,3315	0,3465	0,4044	0,4414	0,352	0,323
5	0,113	0,153	0,131	0,184	0,142	0,150
10	0,066	0,081	0,061	0,094	0,087	0,081
1,25	0,531	0,523	0,686	0,688	0,441	0,464
1,11	0,575	0,579	0,760	0,768	0,516	0,505

„Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass sich der Dissociationszustand sowohl der Salpetersäure als des Silbernitrats nicht wesentlich ändert, solange sie in der gemischten Lösung im Ueberschuss vor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 345 (1898). — [2]) Ibid., S. 354 (1898). — [3]) Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 283 (1905).

handen sind. Dagegen geht der Dissociationsgrad der beiden Elektrolyte zurück, sowie das zweite beigemengte Elektrolyt im Ueberschuss ist. Auch das steht mit der Theorie der isohydrischen Lösungen in vollkommenem Einklang.“ Und hinsichtlich des Natriumgehaltes bei Gegenwart von Essigsäure: „Der Dissociationszustand dieses Salzes hat sich also, wie die Theorie (so die Arrhenius'sche) voraussehen liess, durch die Beimengung von Essigsäure nicht wesentlich verändert.“ Auf die Unsicherheiten der Berechnung sowohl der $[N]$ wie der N hat Jahn ausdrücklich hingewiesen.

Zuletzt habe ich noch von der Gefrierpunktserniedrigung gemischter Stoffe zu sprechen. Die Theorie von van't Hoff ist in dieser Hinsicht unabhängig von der Zusammensetzung der Lösungen. Es kommt in ihrer Schlussformel unmittelbar nur die Concentration des Lösungsmittels vor, und erst mittelbar die der Elektrolyte und ihrer Ionen, und zwar als Gesammtconcentration. Es bestätigt sich die van't Hoff'sche Formel auch für gemischte Stoffe insofern, als es sich stets um eine Herabsetzung der Gefriertemperatur handelt. Quantitativ aber treten mitunter gegen sie erhebliche Abweichungen auf.

Herr Miolati untersuchte reine Mischungen von Naphtalin mit Phenanthren, Diphenylmethan, Anthracen. In den beiden ersten Fällen überwog die beobachtete Gefriertemperatur mit steigender Concentration der zugesetzten Substanz mehr und mehr die nach der van't Hoff'schen Formel berechnete, im letzteren Falle trat das Umgekehrte ein.

Die einfachste Annahme über Gefrierpunktserniedrigung von Substanzen in Mischung besteht darin, dass diese Erniedrigung nach Maassgabe der Zusammensetzung der Mischung aus den Erniedrigungen, welche die Substanzen in gesonderten Lösungen herbeiführen, zu berechnen sei. Von diesem einfachen Verhältniss weichen die thatsächlichen Verhältnisse jedoch nach allen Richtungen ab.

So geben wässerige Lösungen der Nichtelektrolyte, wie Rohrzucker und Methylalkohol, Glycerin und Aethylalkohol, Aceton und Aethylalkohol, Glycerin und Rohrzucker, in Mischung stets grössere Gefrierpunktserniedrigungen als nach jener additiven Berechnungsweise zu erwarten wäre. Ich theile folgende Bestimmungen nach Herrn Abegg[1]) mit. Setzt man zunächst die Gefrierpunktserniedrigung der gesonderten Stoffe

50) $$\varDelta = A'N,$$

woselbst $10^3 N$ die Zahl Grammmolekeln im Liter bedeutet, so findet der Genannte aus seinen Versuchen, dass A', welches nach der van't Hoff'schen Gleichung constant sein sollte, stets mit N variirt und er giebt folgende Tabelle für die Grösse A':

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 209 (1894).

	$10^3 N = 0$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	$5 = 10^3 N$
Rohrzucker . .	1,87	2,26	2,71	—	—	—	—	—	—
Glycerin . . .	1,86	—	2,06	—	2,30	—	2,70	—	—
Citronensäure .	1,84	—	2,17	—	2,705	—	—	—	—
Weinsäure . .	1,86	—	2,10	—	2,44	—	3,00	—	—
Aethylalkohol .	1,77	—	1,915	—	2,06	—	2,265	2,55	2,87
Methylalkohol .	1,86	—	1,935	—	2,01	—	2,12	2,26	2,40
Aceton	1,78	—	1,905	—	2,04	—	2,19	2,335	2,49
Essigsäure . .	1,82	—	1,875	—	1,915	—	1,99	2,04	2,09
Ameisensäure .	1,85	—	1,875	—	1,90	—	1,93	1,98	2,02
Chloralhydrat .	1,90	—	2,12	2,24	2,39	—	2,37	—	—
n-Propylalkohol	1,80	—	1,945	—	2,12	—	2,37	2,41	2,12
i-Propylalkohol	1,67	—	1,84	—	2,06	—	2,45	2,965	3,285
Propionsäure .	1,85	—	1,85	—	1,855	—	1,81	1,70	1,61
Allylalkohol .	1,77	—	1,895	—	2,06	—	2,245	2,41	2,46
Dextrose . . .	1,83	—	2,18	—	2,63	2,955	—	—	—
Lävulose . . .	1,83	—	2,185	—	2,595	2,885	—	—	—
Milchsäure . .	1,87	—	2,005	—	2,245	—	2,455	2,70	2,98
Methylformiat	1,80	1,87	1,985	2,08	—	—	—	—	—
Methylacetat .	1,83	1,91	2,005	2,08	—	—	—	—	—
Aethylformiat .	1,89	2,00	2,16	—	—	—	—	—	—

Zunächst sieht man aus dieser Tabelle, dass, abgesehen von Propionsäure, A' mit N stetig anwächst. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit von N setzt Herr Abegg darum

51) $$A' = A + BN,$$

also

52) $$\varDelta = AN + BN^2,$$

woselbst A, B nunmehr Constanten sein würden und A für alle Lösungen mit gleichen Lösungsmitteln denselben Werth haben müsste, während B sich nach dem gelösten Stoffe zu richten hätte. Es seien nun zwei der oben genannten Stoffe durch Accente unterschieden, $\varDelta'$, $\varDelta''$ mögen die mit den tabellirten Werthen von A' nach der Formel $\varDelta = A'N$ zu erhaltenden beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen sein. Wäre diese Erniedrigung additive Eigenschaft, so hätte man bei gleichem Volumen für die Mischung

$5 3_1$) $$\varDelta_{12} = \varDelta' + \varDelta'' = A'N' + A''N''.$$

Thatsächlich findet sich aber, wie bemerkt, durch Beobachtung stets $\varDelta$ erheblich grösser. Nun macht Herr Abegg folgende Bemerkung. Gelten für die Einzellösungen und für ihr Gemisch Gleichungen von der Form 52), so hätte man

$$\varDelta' = AN' + B'N'^2, \quad \varDelta'' = AN'' + B''N''^2,$$
$$\varDelta_{12} = A(N' + N'') + B_{12}(N' + N'')^2.$$

Wenn man aber die Gefrierpunktserniedrigung als additive Eigenschaft ansieht, wird

$$53_2)\qquad \Delta_{12} = A(N' + N'') + B'N'^2 + B''N''^2.$$

Der Unterschied gegen den wirklichen Betrag ergiebt sich also zu

$$\delta = N'^2(B_{12} - B') + N''^2(B_{12} - B'') + 2\,B_{12}N'N''.$$

Von der Constante B_{12} nimmt er an, dass sie sich additiv aus B' und B'' zusammensetzt, also

$$54)\qquad B_{12} = \frac{B'N' + B''N''}{N' + N''}.$$

Alsdann reducirt sich der obige Ausdruck auf

$$55)\qquad \delta = (B' + B'')N'N''.$$

Sind B', B'' positiv, wie das thatsächlich dem Obigen zufolge stattfindet, so wäre δ positiv, also die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung in der That grösser als die additiv berechnete. Für wässerige einfache Lösungen wird angenommen

$$56)\qquad \Delta = 1{,}86\,(10^3 N) + \frac{0{,}2}{m}\,(10^3 N^2),$$

woselbst m das Moleculargewicht des gelösten Stoffes sein soll. B wäre hiernach allgemein

$$57)\qquad B = \frac{0{,}2}{m}.$$

Hiernach hätte man für die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung einer Mischung

$$58)\qquad \Delta_{12} = 1860(N' + N'') + 10^3 \times 200\left(\frac{1}{m'} + \frac{1}{m''}\right)N'N'' + 10^3 \times 200\left(\frac{N'^2}{m'} + \frac{N''^2}{m''}\right).$$

Ich führe aus den Angaben des Herrn Abegg nur zwei Reihen an:

Rohrzucker (1) und Methylalkohol (2)					Aceton (1) und Aethylalkohol (2)				
		Δ °C.					Δ °C.		
N'	N''	beob.	berechnet additiv	berechnet Formel 58)	N'	N''	beob.	berechnet additiv	berechnet Formel 58)
0,205	0,629	1,74	1,62 + 0,12	1,68 + 0,06	0,944	1,042	4,13	3,80 + 0,33	4,06 + 0,07
0,205	1,259	3,11	2,88 + 0,23	3,02 + 0,09	0,944	2,085	6,92	6,12 + 0,80	6,77 + 0,15
0,205	1,888	4,56	4,21 + 0,35	4,43 + 0,13	0,944	3,127	10,45	8,94 + 1,51	10,11 + 0,34
0,205	2,517	6,08	5,63 + 0,45	5,95 + 0,13	0,944	4,170	14,69	12,59 + 2,10	14,29 + 0,40
0,411	0,629	2,32	2,09 + 0,23	2,24 + 0,08	1,888	1,042	6,55	5,84 + 0,71	6,41 + 0,14
0,411	1,259	3,81	3,35 + 0,46	3,67 + 0,14	1,888	2,085	9,92	8,16 + 1,76	9,57 + 0,35
0,411	1,888	5,38	4,68 + 0,70	5,19 + 0,19	1,888	3,127	13,85	10,98 + 2,87	13,53 + 0,32
0,616	0,629	3,00	2,65 + 0,35	2,88 + 0,12	2,832	1,042	9,36	8,15 + 1,21	9,11 + 0,25
0,616	1,259	4,61	3,91 + 0,70	2,39 + 0,22	2,832	2,085	13,12	10,47 + 2,65	12,81 + 0,31
0,822	0,629	3,75	3,29 + 0,46	3,61 + 0,14	3,776	1,042	12,34	10,71 + 1,63	12,22 + 0,12

Die Beispiele bestätigen die vorstehenden Behauptungen, zugleich sieht man aus den Reihen der kleiner gedruckten Zahlen, dass die Abweichungen mit wachsender Concentration jedes der Stoffe zunehmen. Endlich zeigt sich, dass auch die genauere Formel 58) noch zu niedrige Werthe gegen die Beobachtungen ergiebt. Der Genannte bemerkt noch, dass, wenn man unter N nicht die (Arrhenius'sche) Concentration der Molekeln in der Raumeinheit Lösung, sondern die (Raoult'sche) in der Masseneinheit Lösungsmittel versteht, die Berechnungen erheblich besser mit den Beobachtungen übereinstimmen. Es ergeben sich dann folgende Differenzen:

Rohrzucker und Methylalkohol.

Additiv berechnet . . .	0	— 0,02	0	+ 0,09	— 0,01
Nach 58) „ . . .	+ 0,02	— 0,02	— 0,01	+ 0,02	— 0,02
Additiv „ . . .	0	+ 0,09	+ 0,02	+ 0,07	+ 0,06
Nach 58) „ . . .	— 0,05	— 0,03	— 0,01	— 0,03	— 0,03

Aceton und Aethylalkohol.

Additiv berechnet . . .	+ 0,06	+ 0,27	+ 0,71	+ 1,04	+ 0,18
Nach 58) „ . . .	+ 0,06	+ 0,10	+ 0,26	+ 0,28	+ 0,10
Additiv „ . . .	+ 0,69	+ 0,27	+ 0,41	+ 1,05	+ 0,57
Nach 58) „ . . .	+ 0,25	+ 0,14	+ 0,17	+ 0,12	— 0,01

Für Rohrzucker und Methylalkohol besteht sogar die additive Beziehung mit hinreichender Annäherung, wie überhaupt in allen Fällen die Formeln zutreffender werden, wenn eben statt der Molecularconcentrationen in Volumeneinheit Lösung, die in Masseneinheit Lösungsmittel benutzt werden.

Der gleiche Herr [1]) hat auch für wässerige Mischungen aus Salzlösungen und Säurelösungen entsprechende Verhältnisse nachgewiesen. Er führt folgende Ergebnisse an:

$^1/_2$ n KBr erniedrigt um . . 1,710° C.
1 n C_2H_6O „ „ . . 1,855° „

Summa . . 3,565° C.
beob. f. $^1/_2$ n KBr + 1 n C_2H_6O 3,902° „

Differenz + 0,337° C.

$^1/_2$ n KBr erniedrigt um . . 1,710° C.
1 n $C_2H_4O_2$ „ „ . . 1,756° „

Summa . . 3,466° C.
beob. f. $^1/_2$ n KBr + 1 n $C_2H_4O_2$ 3,619° „

Differenz + 0,153° C.

$^1/_2$ n KBr erniedrigt um . . 1,710° C.
1 n NH_3 „ „ . . 1,369° „

Summa . . 3,079° C.
beob. f.
$^1/_2$ n KBr + 1 n NH_3 . . . 3,156° „

Differenz + 0,077° C.

$^1/_2$ n $KC_2H_3O_2$ erniedrigt um 1,916° C.
1 n $C_2H_4O_2$ „ „ 1,964° „

Summa . . 3,880° C.
beob. f.
$^1/_2$ n $KC_2H_3O_2$ + 1 n $C_2H_4O_2$ 3,853° „

Differenz — 0,027° C.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 248 (1893).

$\frac{1}{2}$ n $\frac{LiSO_4}{2}$ erniedrigt um	1,136° C.
etwa 1 n $C_2H_4O_2$ erniedrigt um	1,756° „
Summa	2,892° C.
beob. f. $\frac{1}{2}$ n $\frac{LiSO_4}{2}$ + 1 n $C_2H_4O_2$ . . .	3,169° „
Differenz	+ 0,277° C.

Unter den fünf Beispielen weicht also nur eines von den früheren Verhältnissen ab, indem in diesem Beispiel die additiv berechnete Gefrierpunktserniedrigung grösser ausfällt als die beobachtete.

Entsprechende, vorher angestellte Untersuchungen rühren von den Herren Le Blanc und Noyes[1]) her. Bei diesen aber findet sich die additiv berechnete Erniedrigung immer grösser als die unmittelbar beobachtete.

1 n KNO_3 erniedrigte um	2,570° C.
$\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$ „ „	1,500° „
Summa . .	4,070° C.
beob. f. 1 n KNO_3 + $\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$	3,105° „
Differenz	— 0,965° C.

1 n $NaNO_3$ erniedrigte um	3,040° C.
$\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$ „ „	1,500° „
Summa . .	4,540° C.
beob. f. 1 n $NaNO_3$ + $\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$	3,995° „
Differenz	— 0,545° C.

Aehnlich sind die Verhältnisse für KNO_3 und $\frac{1}{2}$ $Sr(NO_3)_2$, sowie für $NaNO_3$ und $\frac{1}{2}$ $Sr(NO_3)_2$. Die den obigen entsprechenden je fünf Zahlenangaben lauten:

2,570, 2,055, 4,625, 3,815 | — 0,810
3,040, 2,055, 5,095, 4,720 | — 0,375

In allen diesen letzteren Fällen muss mit der Mischung ein verhältnissmässiger Rückgang an Molekeln stattgefunden haben, indem entweder die Dissociationen sich nicht so entfalteten wie in den gesonderten Lösungen, oder indem Complexbildungen von Molekeln der beiden Elektrolyte stattfanden.

Man kennt aber auch Fälle, in denen nicht bloss ein relativer, sondern sogar ein absoluter solcher Rückgang erfolgt sein muss. Von den gleichen Herren rühren nämlich Untersuchungen über das Verhalten von wässerigen Lösungen aus HCl und $HgCl_2$ her, deren Ergebnisse im Folgenden zusammengestellt sind:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 385 (1890).

Elektrolyte	Δ	Elektrolyte	Δ	Elektrolyte	Δ
1 n HCl	3,965	$^1/_2$ n HCl	1,885	$^1/_4$ n HCl	0,900
1 n HCl + $^1/_8$ n $HgCl_2$	3,785	$^1/_2$ n HCl + $^1/_8$ n $HgCl_2$	1,730	$^1/_4$ n HCl + $^1/_{16}$ n $HgCl_2$	0,875
1 n HCl + $^2/_8$ n $HgCl_2$	3,560	$^1/_2$ n HCl + $^2/_8$ n $HgCl_2$	1,675	$^1/_4$ n HCl + $^2/_{16}$ n $HgCl_2$	0,860
1 n HCl + $^3/_8$ n $HgCl_2$	3,435	$^1/_2$ n HCl + $^3/_8$ n $HgCl_2$	1,710	$^1/_4$ n HCl + $^3/_{16}$ n $HgCl_2$	0,890
1 n HCl + $^4/_8$ n $HgCl_2$	3,350	$^1/_2$ n HCl + $^4/_8$ n $HgCl_2$	1,750	$^1/_4$ n HCl + $^4/_{16}$ n $HgCl_2$	0,945
1 n HCl + $^5/_8$ n $HgCl_2$	3,380	$^1/_2$ n HCl + $^5/_8$ n $HgCl_2$	1,795	$^1/_4$ n HCl + $^5/_{16}$ n $HgCl_2$	0,990
1 n HCl + $^6/_8$ n $HgCl_2$	3,395			$^1/_4$ n HCl + $^6/_{16}$ n $HgCl_2$	1,010
1 n HCl + $^8/_8$ n $HgCl_2$	3,425				
1 n HCl + $^9/_8$ n $HgCl_2$	3,425				

Man sieht, dass die Gefrierpunktserniedrigungen bei Gegenwart von $HgCl_2$ für 1 n und $^1/_2$ n HCl sämmtlich kleiner sind als selbst für die reine Lösung von 1 n HCl und von $^1/_2$ n HCl. Doch lässt der Gang der Zahlen mit steigender Zunahme an $HgCl_2$ allerdings entnehmen, dass, wenn auch die Erniedrigung mit wachsendem Gehalt an $HgCl_2$ zunächst abnimmt, sie später wieder anwächst und schliesslich doch noch den Betrag für die reine Salzsäurelösung erreicht und diesen Betrag überschreitet. Bei $^1/_4$ n HCl ist dieses vollständig ausgesprochen. Jedenfalls ist hier sicher mit Complexbildungen zu rechnen und die genannten Herren nehmen an, dass wahrscheinlich HCl und $HgCl_2$ zum Theil eine Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}HgCl_4$ geben und auch eine solche von $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}Hg_2Cl_6$. Wegen der dafür beigebrachten Gründe ist auf die Abhandlung zu verweisen. Wie diese Verbindungen auch sein mögen, so dürfen sie sich jedenfalls nicht dissociiren, sonst würde der Einfluss der Complexbildung ja wieder aufgehoben werden.

Wie HCl verhält sich auch NaCl im Beisein von $HgCl_2$. Vom Werth 3,570 für eine reine Lösung von 1 n NaCl sinkt die Erniedrigung auf 2,930 bei Zusatz von $^4/_8$ $HgCl_2$, um dann allmählich zu steigen, aber selbst bei Zusatz von $^8/_8$ $HgCl_2$ kaum den Betrag 3,04 zu erreichen. Gleiches gilt für KCl, und zwar in noch verstärktem Maasse. Wie $HgCl_2$ soll übrigens auch $CuCl_2$ auf HCl wirken.

Einen anderen Gang zeigen Lösungen von Cyanverbindungen. So steigt bei Zusatz von Cyansilber die Gefrierpunktserniedrigung von Cyankalium erst, um dann zu sinken, wie folgende Zahlen erweisen:

$^1/_2$ n KCN + 0 n AgCN, + $^1/_{12}$ n AgCN, + $^2/_{12}$ n AgCN, + $^3/_{12}$ n AgCN,
Δ = 1,745   1,925   2,065   2,125

+ $^4/_{12}$ n AgCN, + $^5/_{12}$ n AgCN, + $^6/_{12}$ n AgCN.
2,120   2,070   1,990

Nimmt man dagegen $^1/_4$ n KCN, so geben auf einander folgende Zusätze von je $^1/_{24}$ n AgCN zuerst fallende Erniedrigungen und später steigende. Gleiches findet statt, wenn man $^1/_1$ n KCN benutzt und

Zusätze von je $^1/_{12}$ AgCN macht. Ebenso, wenn zu $^1/_1$ n KJ zugesetzt wird, $^1/_5$ n J_2, $^2/_5$ n J_2, $^3/_5$ n J_2 u. ff.

In anderen Fällen soll die Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen sich allerdings additiv verhalten. Herr Kistiakowsky[1]) macht einige dafür sprechende Angaben über wässerige Lösungen von 2 KCl mit $BaCl_2$ und mit $MgCl_2$. Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen der reinen Lösungen, jedoch nach Maassgabe der Molekelnzahlen in der Masseneinheit Lösungsmittel, berechneten Erniedrigungen der Mischungen stimmen mit den beobachteten fast völlig überein. Ist jedoch $CdCl_2$ das zweite Elektrolyt, so geben die berechneten Zahlen wieder zu hohe Werthe. Obgleich schon aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen erhellt, dass sich über die Gefrierpunktserniedrigungen von zusammengesetzten Lösungen nichts voraussagen lässt, indem fast alle Möglichkeiten auch thatsächlich vertreten sind, will ich doch einiges weitere Material zur Sicherung und Klärung beibringen, zumal es sich dabei auch um Widersprüche handelt.

Nach Herrn Osaka[2]) wirken Mannit (0,01 n) und Phenol (0,02 n) auf die Gefrierpunktserniedrigung von Kaliumsulfat in Wasser kaum ein. Ebenso ist Harnstoff (0,035 n) auf die entsprechende Erniedrigung von Natriumchlorid fast einflusslos.

Herr M. Wildermann[3]) behauptet allgemein „Nonelectrolyts do not affect the depression of electrolyts", was mit Angaben anderer Forscher (S. 772 ff.) gar nicht zu vereinigen, und nur aus sehr wenigen Beobachtungen erschlossen ist. Es ist nur ein Nichtelektrolyt benutzt, Glycerin, und es kamen nur zwei Elektrolyte in Frage, Dichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure. Für diese freilich stimmt wenigstens bei einer Concentration von 0,05 bzw. 0,015 Molekeln Säure im Liter und bei Zusatz von 10 bis an 100 ccm Glycerin zum Liter Säurelösung die additiv berechnete Gefrierpunktserniedrigung mit der beobachteten überein, was die folgende Tabelle lehrt:

$10^3\,\eta$ Dichloressigsäure	ccm Glycerin im Liter	Δ °C.		$10^3\,\eta$ o-Nitrobenzoësäure	ccm Glycerin im Liter	Δ °C.	
		beobachtet	additiv berechnet			beobachtet	additiv berechnet
0,0506	10	0,174	0,174	0,015 97	20	0,074	0,073
0,0486	59,6	0,237	0,237	0,015 59	49,52	0,114	0,113
0,0467	107,22	0,299	0,297	0,015 22	78,33	0,153	0,152

An Gemischen von Elektrolyten hat der Genannte Salpetersäure und o-Nitrobenzoësäure in Wasser untersucht. Er findet

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 97 (1890). — [2]) Ibid. 41, 506 (1902). — [3]) Ibid. 46, 52 (1903).

$10^8\,\eta$		Δ		
			additiv berechnet	
Salpetersäure	o-Nitrobenzoësäure	beobachtet	uncorrigirt	corrigirt
0,026 02	0,005 05	0,1080	0,1117	0,1072
0,020 84	0,010 35	0,1015	0,1073	0,1007
0,016 69	0,014 59	0,0973	0,1039	0,0966
0,014 03	0,017 31	0,0949	0,1010	0,0938

Die additiv berechneten Gefrierpunktserniedrigungen sind also immer grösser als die beobachteten. Herr M. Wildermann corrigirt noch die berechneten Zahlen für Aenderung der Dissociation durch die Vermischung. Sind Δ', Δ'' die Gefrierpunktserniedrigungen der reinen Lösungen und α', α'' ihre Dissociationsgrade, haben ferner die Grössen $[\Delta']$, $[\Delta'']$; $[\alpha']$, $[\alpha'']$ die entsprechenden Bedeutungen in der Mischung beider Lösungen, so ergiebt sich

$$[\Delta'] = \Delta' \frac{1 + [\alpha']}{1 + \alpha'}, \quad [\Delta''] = \Delta'' \frac{1 + [\alpha'']}{1 + \alpha''}.$$

Wegen der Art, wie die α bestimmt werden, verweise ich auf die Abhandlung. Das Verfahren ist im Princip das gleiche, wie das S. 754 geschilderte. Die letzte Spalte enthält die Summe der so corrigirten Werthe. Und man sieht, dass diese allerdings nicht sehr erheblich von den beobachteten Werthen abweichen.

So mag es denn sein, dass die Gefrierpunktserniedrigung unter Umständen von vornherein als additive Eigenschaft auftritt und in anderen Fällen als solche wieder erscheint, wenn man die Dissociationsänderungen infolge Vermischung der Lösungen berücksichtigt. Zweifellos aber liegen die Verhältnisse in der Regel viel verwickelter, indem noch Complexbildungen zwischen den gemischten Elektrolyten hinzukommen. Und von Uebel ist dabei, dass, wie schon hervorgehoben, man vielfach annehmen muss, dass die entstandenen Complexe wesentlich nicht dissociirbar sind, während doch z. B. Doppelsalze, wie aus vielen Untersuchungen bekannt, sich selbst als solche sehr wohl dissociiren können und dissociiren [1]), wie $K_4Fe(CN)_6$ in K_a und $K_{4-a}Fe(CN)_6$, woselbst a die Zahlen 1 bis 4 betragen kann, oder $Ag_3Cr(C_2O_4)_3$ in Ag_3 und $Cr(C_2O_4)_3$ u. s. f. Aber wenn wir schon bei den einfachen Lösungen so oft im Zweifel sind, wie die an sich so einfache Theorie angewendet werden soll, darf es nicht Wunder nehmen, dass bei den zusammengesetzten Lösungen die Unsicherheit noch grösser ist und

[1]) Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 97 (1890), woselbst auch Literatur.



dass so elegante Entwickelungen, wie die von den Herren van 't Hoff, Arrhenius und Nernst, in so vielen Fällen kaum als erste Annäherung sich erweisen.

100. Leitfähigkeit und Affinität.

Ueber chemische Affinität habe ich schon an mehreren Stellen dieses Werkes gesprochen. Hier ist sie in Verbindung mit der Leitfähigkeit zu behandeln. Was wir auf diesem Gebiete wissen, verdanken wir wesentlich Herrn Ostwald, Arrhenius und van 't Hoff.

In Bd. 3, 1, S. 141 ist die Theorie der Stärke einer Substanz gegenüber einer anderen nach Herrn Arrhenius behandelt. Es seien zwei Säuren (121) und (123) gegeben und eine Base (122), die sie zugleich angreifen. Die Concentrationen für diese drei Stoffe und ihre Dissociationsproducte bezeichne ich mit c_{121}, c_{11}, c_{21}; c_{123}, c_{13}, c_{23}; c_{122}, c_{12}, c_{22}. Es entstehen nun vier binäre Verbindungen, da jede Säure mit der Base deren zwei ergiebt, etwa ein Salz und Wasser. Die Concentrationen dieser vier Verbindungen seien $(c_{11})_1, (c_{22})_1$; $(c_{11})_3, (c_{22})_3$. Die Gleichung 263) an der angeführten Stelle ergiebt dann in der jetzigen Bezeichnung

$$1)\qquad \frac{(c_{11})_3(c_{22})_3}{(c_{11})_1(c_{22})_1} = \frac{(K_1)_1(K_2)_1}{(K_1)_3(K_2)_3},$$

woselbst die (K) die Dissociationscoëfficienten der vier gebildeten Stoffe in der Lösung bedeuten. Besitzen die aus jeder Säure und einem Theil der Base entstehenden beiden Producte gleich viele Molekeln, so hat man

$$2)\qquad (c_{11})_3 = (c_{22})_3, \quad (c_{11})_1 = (c_{22})_1$$

und demzufolge

$$3)\qquad \frac{(c_{11})_3}{(c_{11})_1} = \sqrt{\frac{(K_1)_1(K_2)_1}{(K_1)_3(K_2)_3}}.$$

Nun bestehe der Vorgang zwischen den Säuren und der Base in einfacher Salzbildung. In diesem Falle sind zwei der Verbindungsproducte Wasser. Auf diese letzteren Producte beziehen wir die (K_2) und erhalten

$$4)\qquad (c_{11})_3 = (c_{11})_1\sqrt{\frac{(K_1)_1}{(K_1)_3}} \quad \text{oder} \quad (c_{11})_1\sqrt{(K_1)_1} = (c_{11})_3\sqrt{(K_1)_3},$$

woselbst die (K_1) die beiden Salze betreffen. Aus den an gleicher Stelle angegebenen Formeln unter 261) folgt ferner

$$5)\qquad \frac{c_{21}}{c_{12}} = \frac{c_{121}}{(c_{11})_1}\frac{K_1}{(K_1)_1}, \quad \frac{c_{23}}{c_{12}} = \frac{c_{123}}{(c_{11})_3}\frac{K_3}{(K_1)_3},$$

somit

$$6)\qquad \frac{c_{21}}{c_{23}} = \frac{c_{121}}{c_{123}}\frac{(c_{11})_3}{(c_{11})_1}\frac{K_1}{K_3}\frac{(K_1)_3}{(K_1)_1}$$

und zufolge Gleichung 4)

$$7)\qquad \frac{c_{21}}{c_{23}} = \frac{c_{121}}{c_{123}} \frac{(c_{11})_1}{(c_{11})_3} \frac{K_1}{K_3}.$$

Da ferner ist

$$8)\qquad c_{21} = \sqrt{c_{121}}\sqrt{K_1},\quad c_{23} = \sqrt{c_{123}}\sqrt{K_3},$$

so geht die Gleichung 7) über in

$$9)\qquad \frac{(c_{11})_1}{(c_{11})_3} = \frac{\sqrt{c_{123}}\sqrt{K_3}}{\sqrt{c_{121}}\sqrt{K_1}}$$

oder auch in

$$10)\qquad \frac{(c_{11})_1}{(c_{11})_3} = \frac{c_{23}}{c_{21}}.$$

Letztere Gleichung folgt auch unmittelbar aus der Beziehung unter 262) an der angeführten Stelle.

War nun bei Beginn die Concentration der beiden Säuren (vor aller Dissociation) gleich und ist $c_{23} > c_{21}$, so folgt $(c_{11})_1 > (c_{11})_3$, d. h. diejenige Säure ist die stärkere, von der am Schluss die geringere Zahl Ionen verbleibt, die also im Verhältniss mehr Ionen verbraucht hat. Da nun um so mehr Ionen verbraucht werden können, je mehr von ihnen von vornherein vorhanden sind, so steht zu erwarten, dass die Stärke einer Säure sich nach ihrem Dissociationsgrade richten wird, sie wird diesem Grade parallel gehen. Nothwendig ist das, wie man sieht und ich hervorheben muss, freilich nicht, sondern nur sehr wahrscheinlich. Analog sind die Verhältnisse auch bei Salzen und bei Salzen und Säuren, die sich umsetzen können, worüber ich auf die Entwickelungen an der angeführten Stelle dieses Werkes verweise.

Herr Arrhenius[1]) hat noch folgende Betrachtung angestellt. Es seien vier mit einander isohydrische Lösungen gegeben, d. h. also vier Lösungen von vier Stoffen, von denen je zwei ein Ion gemeinsam haben und die von solcher Concentration sind, dass bei der Vermischung die Dissociationen sich nicht ändern, das Gleichgewicht also erhalten bleibt. Auf welche Weise nun die vier Stoffe in der Mischung entstanden sind, ist für das schliessliche Gleichgewicht nicht von Belang; sie können in dieser Mischung selbst aus Umsetzung zwischen zwei Stoffen hervorgegangen sein. Also werden für solche Umsetzungsgleichgewichte diejenigen Concentrationen entscheidend sein, welche für die Isohydrie sich als Bedingungen einstellen. Vier Lösungen von den ursprünglichen Concentrationen $(c_{12})_1$, $(c_{12})_2$, $(c_{12})_3$, $(c_{12})_4$ und den Dissociationsgraden α_1, α_2, α_3, α_4 sind nun jede zu den anderen isohydrisch concentrirt, wenn

$$11)\qquad \frac{(c_{12})_1 (c_{12})_4}{(c_{12})_2 (c_{12})_3} = \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\alpha_1 \alpha_4} = \frac{(N_{12})_1 (N_{12})_4}{(N_{12})_2 (N_{12})_3}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 1 (1890).

ist, woselbst 1, 4 bezw. 2, 3 diejenigen Elektrolytpaare kennzeichnen, die keine gemeinsamen Ionen haben.

Jahn leitet diese Gleichung in folgender Weise ab. Wir bezeichnen ein Kation mit K, ein Anion mit A und die vier Stoffe, da zwei von ihnen aus den Ionen der beiden anderen entstanden sein sollen, mit $K'A'$, $K''A''$; $K'A''$, $K''A'$. Hiernach haben wir, wenn die vier Stoffe in vier gesonderten Lösungen bestehen, die üblichen Gleichungen

$$12)\quad \begin{cases} \dfrac{c'_{K'}c'_{A'}}{c_{K'A'}} = K_{K'A'}, & \dfrac{c'_{K''}c'_{A''}}{c_{K''A''}} = K_{K''A''}; \\ \dfrac{c''_{K'}c''_{A''}}{c_{K'A''}} = K_{K'A''}, & \dfrac{c''_{K''}c''_{A'}}{c_{K''A'}} = K_{K''A'}. \end{cases}$$

Isohydrie zwischen den vier Lösungen findet statt [Bd. 3, 1, S. 117, Gl. 185)], wenn

$$13)\quad c'_{K'} = c'_{K''} = c''_{K'} = c''_{K''} = c_K,$$

also für ein- und einwerthige Elektrolyte auch

$$14)\quad c'_{A'} = c'_{A''} = c''_{A'} = c''_{A''} = c_A,$$

woselbst c_K, c_A für irgend eines dieser c steht. Bezeichnen wir jetzt die Gesammtzahl aller Molekeln in jeder der Lösungen mit N_1, N_2, N_3, N_4, so haben wir hiernach

$$15)\quad \begin{cases} c_{K'A'} = \dfrac{N_1}{N_1 K_{K'A'}} c_K c_A, & c_{K''A''} = \dfrac{N_2}{N_2 K_{K''A''}} c_K c_A; \\ c_{K'A''} = \dfrac{N_3}{N_3 K_{K'A''}} c_K c_A, & c_{K''A'} = \dfrac{N_4}{N_4 K_{K''A'}} c_K c_A. \end{cases}$$

Diese Gleichungen also bestehen für isohydrische Lösungen vor der Vermischung. Nun vermischen wir diese Lösungen, dadurch soll sich nichts ändern. Sie geben eine Lösung. Klammern sollen andeuten, dass die einzelnen Grössen sich auf den Zustand in der Mischung beziehen. Wir haben dann für die Concentrationen aller Kationen und aller Anionen

$$16)\quad \begin{cases} (c'_{K'}) = c_K \dfrac{N_1 + N_3}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4}, \\ (c'_{A'}) = c_A \dfrac{N_1 + N_4}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4}, \end{cases}$$

und da diese das erste Elektrolyt zusammensetzen konnten und man auch hat

$$16')\quad (c_{K'A'}) = c_{K'A'} \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4},$$

$$17)\quad \frac{(c'_{K'})(c'_{A'})}{(c'_{K'A'})} = (K_{K'A'}),$$

so ergiebt sich

$$\frac{c_K c_A}{c_{K'A'}} \frac{(N_1 + N_3)(N_1 + N_4)}{N_1 (N_1 + N_2 + N_3 + N_4)} = (K_{A'K'})$$

also zufolge 12) bis 14)

18) $$(N_1 + N_3)(N_1 + N_4) = N_1 (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) \frac{(K_{A'K'})}{K_{A'K'}}.$$

Indem, wie immer angenommen wird,

19) $$(K) = K$$

sein soll, giebt die obige Gleichung

20) $$N_1 N_2 = N_3 N_4.$$

Es ist aber

21) $$N'_{K'} = N_1 c'_{K'}, \quad N'_{K''} = N_2 c'_{K''}, \quad N''_{K'} = N_3 c''_{K'}, \quad N''_{K''} = N_4 c''_{K''},$$

somit wegen der Gleichungen unter 13) auch

22) $$N'_{K'} N'_{K''} = N''_{K'} N''_{K''}$$

und indem die Dissociationsgrade α eingeführt werden, geht diese Gleichung über in die unter 11) mit anderen Bezeichnungen gegebenen. Hätten wir eines der anderen drei Elektrolyte genommen, so wäre die gleiche Beziehung unter 20) gefolgt. Diese ist demnach die einzige, die zu beachten ist, also ist es auch die Beziehung unter 11).

Man kann aber die Untersuchung noch anders führen, wobei sich dann zeigt, dass es keineswegs erforderlich ist, die so speciellen Annahmen zu machen, welche bei der gegebenen Ableitung nötig waren. Wir denken uns die beiden Elektrolyte $K'A'$ und $K''A''$ von vornherein in die Mischung gegeben. Dort dissociiren sie sich zum Theil und aus ihren Ionen bilden sich die zwei anderen Elektrolyte. Diese sollen sich nicht dissociiren, oder wenn sie es doch thun, nur mit den gleichen Ionen wie jene Elektrolyte, dann hat das auf die Beziehungen keinen Einfluss. Die Concentrationen aller Stoffe bezeichnen wir wie früher. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

23) $$\begin{aligned} & [\overline{R} \log (c_{K'A'}) - (\varphi_{K'A'})] \delta N_{K'A'} \\ & + [\overline{R} \log (c_{K'}) - (\varphi_{K'})] (\delta N_{K'} - \delta N_{K'A''}) \\ & + [\overline{R} \log (c_{A'}) - (\varphi_{A'})] (\delta N_{A'} - \delta N_{K''A'}) \\ & + [\overline{R} \log (c_{K''A''}) - (\varphi_{K''A''})] \delta N_{K''A''} \\ & + [\overline{R} \log (c_{K''}) - (\varphi_{K''})] (\delta N_{K''} - \delta N_{K''A'}) \\ & + [\overline{R} \log (c_{A''}) - (\varphi_{A''})] (\delta N_{A''} - \delta N_{K'A''}) \\ & + [\overline{R} \log (c_{K'A''}) - (\varphi_{K'A''})] \delta N_{K'A''} \\ & + [\overline{R} \log (c_{K''A'}) - (\varphi_{K''A'})] \delta N_{K''A'} = 0. \end{aligned}$$

Daraus folgen die vier Beziehungen

$$24)\quad \begin{cases} \dfrac{(c_{K'})(c_{A'})}{(c_{K'A'})} = (K_{K'A'}), & \dfrac{(c_{K''})(c_{A''})}{(c_{K''A''})} = (K_{K''A''}); \\ \dfrac{(c_{K'})(c_{A''})}{(c_{K'A''})} = (K_{K'A''}), & \dfrac{(c_{K''})(c_{A'})}{(c_{K''A'})} = (K_{K''A'}), \end{cases}$$

aus denen sich durch Multiplication und Division ergiebt

$$25)\quad \frac{(c_{K'A''})(c_{K''A'})}{(c_{K'A'})(c_{K''A''})} = \frac{(K_{K'A'})(K_{K''A''})}{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}.$$

Zunächst haben wir nicht mehr nöthig, die speciellen Annahmen unter 16) zu machen; es genügt, wenn wir setzen

$$26)\quad \begin{cases} (c_{K'A'})(c_{K''A''}) = a N_1 N_2 c_{K'A'} c_{K''A''}, \\ (c_{K'A''})(c_{K''A'}) = a N_3 N_4 c_{K'A''} c_{K''A'}. \end{cases}$$

Wir bekommen dann zunächst

$$27)\quad \frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} \frac{c_{K'A'} c_{K''A''}}{c_{K'A''} c_{K''A'}} = \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})}.$$

Ferner nach den gewöhnlichen Dissociationsgleichungen

$$28)\quad \frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} \frac{c'_{K'} c'_{A'} c'_{K''} c'_{A''}}{c''_{K'} c''_{A''} c''_{K''} c''_{A'}} = \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})} \cdot \frac{K_{K'A'} K_{K''A'}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}$$

und zufolge der Bedingung für Isohydrie unter 13) und 14)

$$29)\quad \frac{N_1 \cdot N_2}{N_3 N_4} = \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})} \cdot \frac{K_{K'A'} K_{K''A''}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}.$$

Nunmehr brauchen, um die Gleichung unter 20) zu erhalten, nicht mehr je die einzelnen K in der Mischung den entsprechenden K in den gesonderten Lösungen gleich zu sein, wie unter 19) vorausgesetzt. Es genügt vielmehr, wenn die Quotienten der Producte dieser Grössen für die in sich ionenfremden Paare durch die Mischung sich nicht ändern, man also hat

$$30)\quad \frac{(K_{K'A'})(K_{K''A''})}{(K_{K'A''})(K_{K''A'})} = \frac{K_{K'A'} K_{K''A''}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}.$$

Trotzdem sind doch die gemachten Annahmen selbst jetzt noch recht speciell. Trifft insbesondere die letzte Annahme nicht zu, wie zu erwarten steht, so hat man die Gleichung unter 11) in der Form zu schreiben

$$31)\quad \frac{(N_{A'K'})(N_{A''K''})}{(N_{K'A''})(N_{K''A'})} = \frac{\alpha_{K'A''}\alpha_{K''A'}}{\alpha_{K'A'}\alpha_{K''A''}} \times \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})} \cdot \frac{K_{K'A'} K_{K''A''}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}.$$

Die beiden letzten Factoren rechter Hand könnte man durch einen Buchstaben $\overline{K}$ darstellen und $\overline{K}$ wäre dann von 1 verschieden und wohl von Druck und Temperatur abhängig.

Herrn Arrhenius' Versuche bezogen sich auf Säuren und Natriumsalze. Es sei die Säure HX, das Salz NaY. Durch die Einwirkung

der ersteren auf das letztere kann ein neues Salz NaX und eine neue Säure HY entstehen. Wir haben dann vier Stoffe in der Lösung (ausser noch etwa freien Ionen). Je zwei von ihnen besitzen ein gemeinsames Ion. Die obige Gleichung unter 11) wird also Anwendung finden können. Zugleich sieht man, dass zwei Säuren HX und HY um ein Salz, das sich bildet, NaX, und um eines, das zerstört wird, NaY, in Wettbewerb stehen. Die Indices 1, 2, 3, 4 sollen der Reihe nach die Stoffe HX, NaX, HY, NaY betreffen. x bedeute die Menge des mit der ersten Säure, HX, gebildeten Salzes, NaX. Alle Stoffe nehmen wir ein- und einwerthig, und NaY und HX sollen in äquivalenten Mengen vorhanden gewesen sein. Wir haben dann, wenn die in Lösung gethanene Molekelnzahl von NaY oder HX mit (N) geschrieben wird,

$$(N_{12})_1 = (N_{12})_4 = (N)(1-x), \quad (N_{12})_2 = (N_{12})_3 = (N)x$$

also nach 11)

$$\alpha_1 \alpha_4 (1-x)^2 = \alpha_2 \alpha_3 x^2, \tag{32}$$

eine von Herrn Arrhenius aufgestellte Beziehung. Sie ergiebt

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_4}{\alpha_2 \alpha_3}}. \tag{33}$$

Darf man $\alpha_2 = \alpha_4$ setzen, also annehmen, dass die beiden Salze sich in gleichem Grade dissociiren, so würde sich ergeben

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_3}}. \tag{34}$$

Es hängt dann die relative Menge des an die erste Säure gebundenen Salzes zu der Menge des an die zweite Säure gebundenen von dem Verhältniss des Dissociationsgrades der ersten Säure zu dem Dissociationsgrade der zweiten Säure ab. Das specielle Beispiel des Herrn Arrhenius ist

$HX = CH_3COOH$, $NaY = NaCl$, $NaX = NaCH_2COOH$, $HY = HCl$.

Wieviel in einer Mischung von Essigsäure und Kochsalz von letzterem in essigsaures Natrium übergeht und als Kochsalz verbleibt, bestimmt sich durch die Grösse des Dissociationsgrades der Essigsäure im Verhältniss zu der des Dissociationsgrades der Salzsäure.

Zahlen zur Prüfung der obigen Formel habe ich schon mitgetheilt (Bd. 3, 1, S. 142).

Jahn[1]) behandelt noch den Fall, dass ein Sulfat von Salzsäure angegriffen wird; es kommt dann hinzu ein Chlorid als Salz und Schwefelsäure als Säure. In diesem Falle wird für die Salzsäure und das Chlorid gleiche Dissociirbarkeit vorausgesetzt, also $\alpha_1 = \alpha_2$ gesetzt, so dass

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha_4}{\alpha_3}} \tag{35}$$

---

[1]) Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 224 (1905).

wird und entscheidend sich zeigt das Verhältniss der Dissociationsfähigkeit des Sulfates zu der der Schwefelsäure.

Es ergiebt sich aus der letzteren Formel, dass alle Sulfate mit gleichem Dissociationsgrad in gleicher Weise angegriffen werden, so dass x für sie den gleichen Betrag hat. Das trifft zum Beispiel zu bei den Sulfaten der Alkalien, sodann bei denen des Magnesiums und der Schwermetalle. Folgende Zahlen dienen zur Erläuterung:

Sulfat	x	Sulfat	x
Kalium	0,636	Magnesium	0,590
Natrium	0,660	Mangan	0,586
Ammonium	0,640	Eisen	0,573
		Zink	0,577
		Kupfer	0,553

In der That sind die Zahlen in jeder der Spalten für x einander fast gleich. Auch das entspricht der Theorie, dass die Zahlen für die Sulfate der Schwermetalle kleiner sind als die für die Sulfate der Alkalimetalle, denn letztere sind stärker dissociirbar als erstere.

Gleichwohl lehrt auch diese Arrhenius'sche Betrachtungsweise, dass die Reactionsfähigkeit der Stoffe von recht vielen Umständen abhängig ist und nur in durchschnittlicher Näherung als durch die Dissociationsfähigkeit der betreffenden Stoffe geleitet betrachtet werden darf.

Sehen wir jedoch davon ab, so ständen Reactionsfähigkeit, Affinität und Dissociation in parallel gehender Verbindung.

Da nun auch die Leitfähigkeit von der Dissociation abhängt, so regeln die Gleichungen, welche den Gang der Leitfähigkeit bestimmen, auch denjenigen der Reactionsfähigkeit „qualitativ und quantitativ", sagt Herr Ostwald. Gemeint ist hauptsächlich das Verdünnungsgesetz mit der in ihr enthaltenen Dissociationsconstante. „Diese Constante genügt also, um den Stoff durch alle Verdünnungen auf seine Affinitätseigenschaften zu kennzeichnen. Sie gewährt aber auch einen von Willkür freien Vergleich der Maasszahlen dieser Affinitätseigenschaften durchzuführen." „Es ist bereits möglich, in vielen Fällen aus der bekannten Constitution die Leitfähigkeit im voraus zu berechnen und umgekehrt aus der gemessenen Leitfähigkeit die Constitution zu erschliessen."

Herr Ostwald geht in seiner Hauptarbeit[1]) über diesen Gegenstand aus von dem von ihm aufgestellten Verdünnungsgesetz

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = K.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 170, 241, 369 (1889).

α ist eine Function von $K\varphi$ und wächst ständig, wenn dieses Product wächst, d. h. bei gleichem φ, wenn K ansteigt. Wir werden also unter verschiedenen Stoffen demjenigen die grössere Reactionsfähigkeit und auch das raschere Ansteigen dieser Fähigkeit mit wachsender Verdünnung zuschreiben, der den grösseren Coëfficienten K hat. Das gilt auch für die strengeren, hier abgeleiteten Beziehungen (S. 663 ff.). Ist K ausser von Druck und Temperatur noch von der Verdünnung abhängig, so bleibt der erste Theil der obigen Behauptung bestehen, der zweite jedoch würde zur Voraussetzung haben, dass jene Abhängigkeit nicht zu einer Umkehrung des Ganges von φK führt und dass sie für die betreffenden Stoffe ungefähr in gleicher Weise sich geltend macht. Es kann hiernach der Dissociationscoëfficient K wohl als Affinitätscoëfficient bezeichnet und als Maass für die Affinität angesehen werden

Unter den von Herrn Ostwald mitgetheilten, fast 250 Werthen von K für organische Säuren — bezogen auf 25° C. und gültig im Durchschnitt für Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 32$ bis 2048 — steht der für Trichloressigsäure, CCl_3COOH, mit 121 an erster Stelle. In weitem Abstande, mit 10, folgt der für Trichlorbuttersäure, $C_3H_4Cl_3COOH$, und Oxalsäure, $(COOH)_2$, sodann mit etwa 8 der für Dibromamidobenzolsulfosäure, $C_6H_3Br_2NH_2SO_3H$, mit 5 der für Dichloressigsäure, $CHCl_2COOH$, und für β-Resorcylsäure, $C_6H_3(HO)_2COOH$, u. s. f. Der kleinste, mitgetheilte Werth beträgt nur 0,000 24 und findet sich bei Senfölessigsäure, $C_3H_3O_2SN$. Die Grenzen, zwischen denen K für organische Säuren schwankt, sind also recht weit gesteckt, da der grösste Werth das 500000fache des kleinsten Werthes beträgt.

Im Uebrigen hängt alles von den zusammensetzenden Atomen ab. Essigsäure, CH_3COOH, hat $K = 0{,}00180$. Treten an Stelle eines Wasserstoffatoms der Reihe nach 1, 2, 3 Chloratome, so dass diese Säure übergeht in Monochlor-, Dichlor-, Trichloressigsäure, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH, so steigt K auf das 86-, 2390-, 67222fache des Werthes für Essigsäure. Einen so ungeheuren Einfluss auf die Reactionsfähigkeit der Essigsäure übt die Ersetzung der einzelnen Wasserstoffatome durch Chloratome. Weniger bedeutend ist die Wirkung des Broms, der Affinitätscoëfficient der Essigsäure steigt bei Ersetzung eines H durch ein Br in der Monobromessigsäure auf das 77fache. Umgekehrt sehr viel grösser ist diejenige des Cyans, CN, und des Rhodans, SCN; an Stelle eines H gesetzt, giebt ersteres in der Cyanessigsäure, $CH_2CNCOOH$, letzteres in der Rhodanessigsäure, $CH_2SCNCOOH$, ein 147faches K. Auch wenn ein H der Gruppe CH_3 durch ein Hydroxyl ersetzt wird, Essigsäure in Glycolsäure, $CH_2HOCOOH$, übergeht, steigt die Stärke wenigstens auf das 8fache. In das 12fache verwandelt sich das K, wenn man statt des H ein SH in die Thiacetsäure,

$CH_2SHCOOH$, einführt. Aethyl-, Methyl-, Phenylgruppen an Stelle des H im Hydroxyl der Glycolsäure verstärken noch das K dieser letzteren Säure. Selbst wenn das H nicht in der ersten Hälfte der Essigsäure, sondern in der zweiten durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt wird, steigt das K, so in der Thiacetsäure, CH_3COSH, für welche das K das der Essigsäure um das 26fache übersteigt.

Aehnlich ist das Verhältniss der Propionsäure, $CH_3.CH.H.COOH$, zu ihren Abkömmlingen; auch hier bedeutet ein Ersatz des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen eine Verstärkung der Affinität. Auf das 10fache steigt das K, wenn das H der dritten Gruppe in ein Hydroxyl, Propionsäure in Milchsäure, $CH_3.CH.OH.COOH$, übergeführt wird, auf das 17fache, wenn das weiter noch in der Glycerinsäure, $CH_2OHCHOHCOOH$, mit einem H der ersten Gruppe geschieht, auf das fast 340fache bei Ersatz aller drei Wasserstoffatome der ersten Gruppe durch Chloratome, wie in der Trichlormilchsäure, CCl_3CHOH $COOH$. Sodann der Ketonsäure zu ihren Abkömmlingen, ferner der Benzoësure, $C_6H_5.COOH$, der Phtalsäure, $C_6H_4.(COOH)_2$, u. s. f.

Dagegen findet eine Verringerung des K statt, wenn in der Zimmtsäure, $C_6H_5.C_2H_2.COOH$, das H der ersten Gruppe durch Hydroxyle ersetzt wird, wie in der p- und o-Cumarsäure, $C_6H_4HO.C_2H_2.COOH$, und in der Umbellsäure, $C_6H_3(HO)_2.C_2H_2.COOH$, während bei der gleichen Säure der Eintritt des Broms statt des Wasserstoffs wieder eine Erhöhung der Affinität bedeutet. Damit vergleichbar ist Nicotinsäure, $C_5H_4.N.COOH$; ein Hydroxyl an Stelle eines H der ersten Gruppe setzt das K herab wie in der α-Oxynicotinsäure, $C_5H_3HO.N$ $.COOH$.

Also man kann ziemlich allgemein sagen, dass die Affinität der organischen Säuren verstärkt wird, wenn in ihnen Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden, wiewohl hinsichtlich der Hydroxylgruppe und der Alkoholradicale Schwankungen bestehen.

Im Einklang ferner mit anderen Erfahrungen steht die Thatsache, dass der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auf K vergrössernd wirkt. So verhalten sich Essigsäure, CH_3COOH, und Thiacetsäure, CH_3COSH, Glycolsäure, $CH_2HOCOOH$, und Thioglycolsäure, CH_2HS $COOH$. Hier aber giebt es anscheinend recht viele Ausnahmen: für Diglycolsäure, $O(CH_2.COOH)_2$, ist K erheblich grösser als für Thiodiglycolsäure, $S(CH_2.COOH)_2$, ebenso für Brenzschleimsäure, $C_4H_3.O$ $.COOH$, grösser als für Thiophensäure, $C_4H_3.S.COOH$ [1]).

Es hängt offenbar die Affinität ab nicht bloss von den in der Verbindung enthaltenen Atomen, sondern auch von dem Bau der Molekeln,

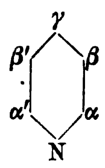
[1]) Zu vergleichen auch Lovén, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 550 (1894); **19**, 457 (1896).

ihrer Constitution. Daher können isomere Verbindungen ganz verschiedene K haben. Rhodanessigsäure mit ganz denselben Atomen wie Senfölessigsäure zeigt gleichwohl ein 10000 mal so grosses K. Das ist freilich ein Extrem. Andere, weniger auffallende Beispiele sind Maleïnsäure und Fumarsäure, $C_2H_2(COOH)_2$, Picolinsäure und Nicotinsäure, C_5H_4NCOOH, Tiglinsäure und Angelicasäure, C_4H_7COOH, Krotonsäure und Isokrotonsäure u. s. f. Die constitutiven Formeln lauten nach Herrn **Ostwald** in den beiden letzten Beispielen:

Krotonsäure	Isokrotonsäure
$\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \Vert \\ H-C-COOH \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3-C-H \\ \Vert \\ H-C-COOH \end{matrix}$

Tiglinsäure	Angelicasäure
$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}$

In beiden Fällen handelt es sich also um die Stellung des CH_3 in der Molekel. In anderen Fällen ist die Stelle der Gruppe COOH entscheidend; so in den beiden Estersäuren, $C_6H_2(OCH_3)_2COOCH_3COOH$, je nachdem in dem bekannten Benzolschema das $COOCH_3$ oder das COOH über OCH_3 steht. Herr **Ostwald** giebt noch allgemeinere Beispiele, so für die Dicarbonsäuren des Pyridins der gleichen Atome $C_5H_3N(COOH)COOH$, wobei die Stellung der Carboxyle entscheidend ist. Das folgende Sechseck verbildlicht dieses, mit α, β, γ, α' β' ist je ein Carboxyl bezeichnet, davon die obigen Säuren zwei besitzen



Die fünf nur constitutiv verschiedenen Säuren sind:

Lutidinsäure, $\alpha\gamma$	$K = 0{,}60$
Cinchomeronsäure, $\beta\gamma$	$K = 0{,}21$
Isocinchomeronsäure, $\alpha'\beta$	$K = 0{,}43$
Chinolinsäure, $\alpha\beta$	$K = 0{,}30$
Pyridindicarbonsäure, $\beta\beta'$	$K = 0{,}15$

Noch verwickeltere Beispiele bieten die Tricarbonsäuren, $C_5H_2N(COOH)_3$, und Tetracarbonsäuren, $C_5HN(COOH)_4$, des Pyridins mit drei, vier und fünf Carboxylen und die Pentacarbonsäuren, $C_5N(COOH)_5$.

Es zeigt sich immer das Nämliche, dass die Grösse des K, also die Reactionsfähigkeit, sich auch nach dem Bau der Molekeln richtet.

In homologen Reihen nimmt die Affinitätsconstante ab mit steigendem Moleculargewicht. Ich theile zwei Reihen mit, in beiden wächst das Moleculargewicht von oben nach unten

Ameisensäure . . .	$K = 0{,}02140$
Essigsäure	$K = 0{,}02180$
Propionsäure	$K = 0{,}02134$
n-Buttersäure . . .	$K = 0{,}02152$
i-Buttersäure	$K = 0{,}02143$
n-Valeriansäure . .	$K = 0{,}02150$
i-Valeriansäure . . .	$K = 0{,}02167$
Capronsäure	$K = 0{,}02138$
i-Butylessigsäure . .	$K = 0{,}02145$
Diäthylessigsäure . .	$K = 0{,}02189$
Heptylsäure	$K = 0{,}02131$
Caprylsäure	$K = 0{,}00144$
Malonsäure	$K = 0{,}158$
Bernsteinsäure . . .	$K = 0{,}00665$
Glutarsäure	$K = 0{,}00475$
Adipinsäure	$K = 0{,}00371$
Pimalinsäure	$K = 0{,}00357$
Korksäure	$K = 0{,}00311$
Azaleïnsäure	$K = 0{,}00296$
Sebazinsäure	$K = 0{,}00234$

Ueber die Affinitätsconstanten der Basen hat Herr Bredig[1]) eine eingehende Untersuchung angestellt. Auch bei ihnen bewirkt die Substitution eines Wasserstoffs durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe eine Erhöhung des K. So haben alle Aminbasen ein grösseres (fast 20faches) K als das Ammoniak, sodann die secundären Aminbasen ein grösseres (fast doppelt so grosses) K als die primären, freilich die tertiären ein kleineres als die secundären. Die quartären wieder fügen sich der Regel und sind sehr starke Basen.

Die primären Aminbasen zeigen übrigens alle fast die gleiche Affinität nach folgender Zusammenstellung:

Ammoniak	$K = 0{,}0023$
Aethylamin	$K = 0{,}056$
Methylamin	$K = 0{,}050$
Propylamin	$K = 0{,}047$
Isopropylamin	$K = 0{,}053$
Isobutylamin	$K = 0{,}031$
Secundäres Butylamin	$K = 0{,}044$
Trimethylcarbonamin	$K = 0{,}034$
Isoamylamin	$K = 0{,}050$

Bei weiteren Basen hat sich die Grösse K nicht feststellen lassen, weil ihre Dissociation wie die der Alkalien fast vollständig ist, so bei den oben bezeichneten, quartär substituirten Basen des Ammoniaks, ferner bei den Basen $(CH_3)_4XHO$, wo $X = P$, As oder Sb ist und den $(C_2H_5)_3SHO$, $(C_2H_5)_3TeHO$. Diesen gegenüber stehen die sonst qualitativ den Alkalien ähnlichen Basen $(CH_3)_3SnHO$ und C_2H_5HgHO mit sehr schwacher Affinität, $K = 0{,}00002$ etwa.

Der Austritt von Wasserstoff ohne Ersatz durch andere Atome setzt die Affinität herab. So ist für Propylamin, $C_3H_5H_2NH_3HO$, das $K = 0{,}047$, dagegen für $C_3H_5NH_3HO$ das $K = 0{,}0057$, ähnlich für Piperidin, $C_5H_5H_5NH_2HO$, das $K = 0{,}158$, für Pyridin der 10^{11}. Theil davon.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 289 (1894).



Bei den Diaminen hängt die Stärke ab von der Entfernung der beiden Amidogruppen und steigt mit dieser Entfernung. Man hat

Hydrazin, NH_2NH_3HO	$K = 0{,}00027$
Aethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}0085$
Trimethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}035$
Tetramethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}051$
Pentamethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3HO$ . .	$K = 0{,}073$

Umgekehrt wirkt die Gruppe CO_2H, mit deren Entfernung in den Dicarbonsäuren K abnimmt. So:

Oxalsäure, CO_2HCO_2H	$K = 10$
Bernsteinsäure, $CO_2HCH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}00665$
Glutarsäure, $CO_2HCH_2CH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}00475$
Adipinsäure, $CO_2HCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}00371$
α-Pimelinsäure, $CO_2HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}0035$

Dass Hydrazin schwächer ist als Ammoniak, obwohl ersteres an Stelle eines H des Ammoniaks ein NH_2 enthält, widerspricht der Regel. Es wird deshalb nach Herrn **Ostwald** angenommen, dass der Uebergang eines Monamins in ein Diamin nicht einfach in dem Ersatz eines Wasserstoffatoms H durch die Amidogruppe NH_2 besteht, sondern dass — wenigstens in wässeriger Lösung — noch eine Molekel Wasser hinzutritt, „so dass nun ein Hydroxylderivat RNH_3HO entsteht", z. B. Aethylendiamin in wässeriger Lösung wird $HONH_3CH_2CH_2NH_3HO$ statt $NH_2CH_2CH_2NH_3HO$. Das Hydroxyl wirkt aber der Amidogruppe, die verstärkt, entgegen. Dadurch erklärt sich auch, „warum eine Verbindung, wie $HONH_3NH_3HO$, eine erheblich schwächere Base ist als die Verbindung NH_4HO".

Von Interesse ist, dass die Aufeinanderfolge der Basen in der Affinität von dem Lösungsmittel abhängt, in dem sie sich befinden [1]).

In den obigen Untersuchungen hat zur Berechnung der Affinität organischer Säuren und Basen die **Ostwald**'sche Form des Verdünnungsgesetzes Anwendung gefunden. Herr **Rudolphi** [2]) geht von der von ihm aufgestellten Form aus und benutzt sie für anorganische und organische Säuren und Salze. Er kommt dabei zu folgenden Ergebnissen:

Analog zusammengesetzte Salze ähnlicher Elemente haben angenähert gleich grosse Affinität. Gleiches gilt für analog zusammengesetzte Säuren. So ist das K_R der **Rudolphi**'schen Gleichung bei 18° C.

---

[1]) **Skraup**, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 384 (1895). — [2]) Ibid., S. 385 (1895).



HCl		HBr		HJ
4,77		6,27		5,82
$NaCl$	$NaBr$	KBr	NaJ	$NaFl$
1,47	1,47	1,55	1,30	1,77

$Na_2HgS_2O_6$	$K_2HgS_2O_6$
0,65	0,70
$NaSO_3C_6H_5$	$LiSO_3C_6H_5$
1,22	1,88
$NaSO_3C_{10}H_7$	$LiSO_3C_{10}H_7$
1,15	1,12

Die Affinitäten der Säuren sind durchgehend höher als die ihrer Salze. Als Beispiele dienen:

HCl	KCl	$NaCl$	$BaCl_2$	$ZnCl$
4,77	1,60	1,47	0,46	0,48
$HClO_4$		$NaClO_4$		
5,01		1,55		
HBr	KBr	$NaBr$		
6,27	1,55	1,47		
HJ	KJ	NaJ		
5,82	2,02	1,30		
$H_4Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$	$Na_4Fe(CN)_6$		
0,20	0,125	0,104		

Man bemerkt zugleich, dass mit der Stärke der Säure die des Salzes nicht immer gleichen Schritt hält.

Die Halogensalze haben mit den Nitraten, die Sulfate dagegen mit den Carbonaten annähernd gleiche Affinität. Zu den schon mitgetheilten Zahlen genügt es, die folgenden nachzutragen:

KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$
1,70	1,34	0,40

welche mit KCl, $NaCl$ u. s. f. und mit $BaCl_2$ zu vergleichen sind. Ferner

K_2SO_4	Na_2SO_4
0,38	0,35
K_2CO_3	Na_2CO_3
0,44	0,27

Doch gelten diese Regeln zum Theil nur angenähert. So hatte $LiCl$ mit $K_R = 0,98$ eine viel zu kleine Affinität, wogegen sie für Li_2SO_4 mit $K_R = 0,37$ den entsprechenden Grössen bei K_2SO_4 u. s. f. gleich käme.

Dass in sehr vielen Fällen die Voraussagungen dieser Affinitätsberechnungen durch das chemische Verhalten der Stoffe bestätigt

werden, unterliegt keinem Zweifel. Ausser den schon Bd. 3, 1, S. 142 angeführten Beispielen seien noch folgende Angaben gemacht [1]).

Treten in Benzoësäure mehrere Hydroxylgruppen ein, so hängt die Affinitätsgrösse K der entstehenden Oxysäuren von der Stellung dieser Gruppen zu der Carboxylgruppe ab. Gleiches fanden die Herren Conrad und Brückner auf chemischem Wege, denn die Umsatzgeschwindigkeit der Reaction zwischen einem der drei Natriumkresylate und Methyljodid hängt von der Stellung der Methylgruppe zu der Hydroxylgruppe ab, indem sich für die Reactionsgeschwindigkeit bei 20° ergab

o-Kresol	0,002 764
m-Kresol . . .	0,003 012
p-Kresol	0,003 341

„Je weiter also die Methylgruppe von der Hydroxylgruppe entfernt ist, desto loser ist das Natrium gebunden."

Aus den Affinitätsgrössen für die Maleïnsäure (1,17) und die Fumarsäure (0,093) ist zu schliessen, dass in jener die beiden Carboxylgruppen näher zu einander liegen wie in dieser. Der gleiche Schluss ist von Wislicenus auf chemischem Wege gewonnen. Gleiche Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung herrscht für Citracon- und Mesaconsäure, ebenso für Isozimmtsäure und Zimmtsäure.

Wegen anderer Bestätigungen muss auf die Literatur verwiesen werden.

Immerhin bleibt eine sehr erhebliche Unsicherheit bestehen aus den schon aufgeführten Gründen, dass wir weder die genauen Dissociationsformeln aufzustellen in der Lage sind, da wir die Vorgänge selbst kaum zu durchschauen vermögen, noch wissen, wie wir die Formeln auch nur auswerthen sollen, wenn wir sie für besondere Fälle besitzen, da wir zur Kenntniss der Dissociation nur auf den Wegen angreifbarer und schwer zu vertheidigender Hypothesen gelangen. Aber qualitativ verrichtet schon jetzt die Ostwald'sche Methode der Affinitätsberechnung sehr gute Dienste.

Noch füge ich hinzu, dass Herr Nernst [2]) als eigentliches Maass der in einem Vorgang wirkenden Affinität die maximale äussere Arbeit eines chemischen Processes (Aenderung der freien Energie) ansieht. Diese Aenderung ist nur durch den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmt und vom Wege, auf dem der chemische Process geschieht, unabhängig. Da nun die freie Energie sich so darstellt wie das thermodynamische Potential, nur dass noch eine Function von Druck und Temperatur hinzukommt, so folgt, dass ihre Aenderungen

[1]) Nach Jahn, l. c., S. 241. — [2]) Theoret. Chem., S. 636 (1900).



bei constantem Druck und constanter Temperatur den Aenderungen des thermodynamischen Potentials entsprechen werden. Nun enthält dieses Potential $\overline{R}\vartheta$ als Factor und ausserdem den Logarithmus der Concentrationen, also wird die freie Energie abhängen von dem *log* dieser Concentrationen, d. h. von dem Logarithmus des Dissociationscoëfficienten. Damit kämen wir auf das bisherige Maass für die Affinität zurück. Doch wird uns die Affinität später noch weiter beschäftigen und ebenso der Zusammenhang zwischen chemischer Reaction und freier Arbeit.

Siebzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus (Schluss).

Elektrolyse, Stromenergie, Stromerzeugung, Polarisation.

---

102. Elektrolyse.

Wenn innerhalb eines Elektrolyts Ionen von vornherein vorhanden sind, fertige Ionen bestehen, so setzt der Strom selbst bei schwächster Kraft sofort nach Schliessung seiner Bahn ein. In dem Maasse, wie er fortdauert, neutralisiert er mehr und mehr dieser Ionen. Der Widerstand steigt also, und der Strom müsste aufhören, wenn kein Ersatz an Ionen einträte. Diese Schaffung von Ionen durch den Strom (ob unmittelbar oder mittelbar) nennt man Elektrolyse[1]).

Man kann dabei von zwei Ansichten ausgehen. Entweder bewirkt der Strom die Schaffung von Ionen unmittelbar, dann muss er also das Elektrolyt selbst in die Ionen zerlegen. Da aber die Erfahrung lehrt, dass innerhalb des Elektrolyts keine chemischen, sondern nur Concentrationsänderungen eintreten, hat man früher mit Grotthus angenommen, dass dort der Zerlegung immer Verbindung auf dem Fusse folgt. Ist eine zum Strome senkrechte Schicht in zwei Ionenschichten zerlegt, so gehen diese Ionenschichten nach entgegengesetzten Richtungen zu den einschliessenden, gleichfalls zerlegten Schichten, dort trifft jedes Ion auf ein ihm entgegenkommendes, dem Ion, von dem es getrennt worden ist, gleiches Ion und verbindet sich mit ihm zur Molekel. So geschieht also das Wandern der Ionen nur von Schicht zu Schicht, und es heben sich die Vorgänge chemisch auf. An den Elektroden aber finden die Ionen, die zu ihnen wandern, keine zur Elektrolytmolekel ergänzenden

---

[1]) Und im Gegensatz dazu habe ich früher (Bd. 3, 1, S. 149) — freilich abweichend von dem Gebrauche der Chemiker — die Dissociation durch das Lösungsmittel Hydrolyse genannt. In diesem Bande bin ich dann allerdings der sehr unglücklich gewählten Bezeichnung Hydrolyse für die Umwandlung eines Salzes durch Wasser in Säure und Base u. a., wieder gefolgt.



Ionen. Dort bleiben sie also frei und werden nach Neutralisirung ihrer Elektricität als solche abgeschieden, oder sie verfallen irgend welchen Aenderungen. Es kann freilich sein, dass auch die Elektroden Ionen in das Elektrolyt senden, sich lösen. Alsdann sind Fälle möglich, in denen die entgegenkommenden Ionen einer Elektrode mit den ergänzenden, aber fehlenden Ionen chemisch identisch, elektrisch jedoch entgegengesetzt sind. Es wird dann gegenseitige Neutralisirung erfolgen und darauf Verbindung zum Elektrolyt. Es sind auch Fälle möglich, in denen die an der betreffenden Elektrode fehlenden Ionen sich im Lösungsmittel befinden und der gleiche Erfolg wie vorher stattfindet. Wir werden dann auch an der betreffenden Elektrode keine chemische Aenderung im Elektrolyt finden, sondern abermals nur Concentrationsänderungen. Beispiele hierfür sind bereits angeführt (S. 573). So, wenn das Elektrolyt $CuSO_4$ zwischen Kupferelektroden elektrolysirt wird, verbindet sich das SO_4 an der Kupferanode mit dem Kupfer dieser Anode wieder zu $CuSO_4$, oder wenn man KHO in Wasser zwischen Platinelektroden zersetzt, findet das K in dem Wasser das Hydroxyl und bildet nach der elektrischen Neutralisierung wieder KHO. Und ähnlich in vielen anderen Fällen. Genug, chemische Aenderungen, wenn sie eintreten, können im Hauptvorgange nur an den Elektroden sich finden, brauchen aber selbst dort nicht vorhanden zu sein.

Die Grotthus'sche Ansicht also bietet seitens der Erfahrung keine Schwierigkeit. Allein die Ionenlehre steht zu ihr in einem gewissen Gegensatz. Diese nimmt an und muss annehmen, dass geladene Ionen chemisch auf einander nicht einwirken, sondern nur elektrisch neutrale. Letztere aber können sich nur an den Elektroden befinden, nach der Entladung, nicht im Elektrolyt. Folglich sollten Verbindungen entgegenkommender Ionen im Innern des Elektrolyts nicht erfolgen. Man kann darum auch von einer anderen Ansicht Gebrauch machen. Die Ionisirung von Elektrolyten ohne Stromwirkung soll durch das Lösungsmittel (oder durch Temperaturerhöhung u. s. f.) bewirkt werden und sie geschieht bis zu dem Grade, dass zwischen der Concentration der Ionen und derjenigen des Elektrolyts die uns bekannten Beziehungen bestehen (S. 660 ff.). Wenn nun der Strom einsetzt und die vorhandenen Ionen verbraucht, ist das Gleichgewicht zwischen Elektrolyt und Ionen gestört und Raum zu neuer Ionisirung gegeben. Also würde der Strom nicht eigentlich selbst zersetzend wirken, sondern er würde nur durch Fortschaffung des schon Zersetzten weitere Zersetzung ermöglichen und veranlassen; die Zersetzung aber geschähe in Wirklichkeit durch das Lösungsmittel u. s. f.

Für den Erfolg nach aussen ist es gleich, von welcher Ansicht man ausgeht, denn ob der Strom selbst zersetzend wirkt oder nur Raum für Zersetzung schafft, die Zersetzung muss sich immer nach ihm richten, und es wird in beiden Fällen gleich viel Energie verbraucht und gleich viel gethan. Hält man jedoch an der Ionenlehre in allen

ihren Behauptungen fest, so wird man sich der zweiten Ansicht anzuschliessen haben. Nun aber tritt dieser Ansicht freilich scheinbar eine Schwierigkeit entgegen. Wir sagten, dass in Elektrolyten mit fertigen Ionen der Strom, auch bei schwächster Kraft, sofort nach Schliessung seines Kreises zu fliessen anhebt. Er hört aber erfahrungsmässig unter Umständen rasch wieder auf zu fliessen, wenn seine Kraft nicht eine gewisse Höhe überschreitet. Da stetig Ersatz an Ionen stattfinden soll, wäre zu erwarten, dass der Strom auch stetig fortfliessen würde. Wie sich diese Schwierigkeit hebt, ist bekannt. Die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen können, wenn sie nicht in irgend einer Weise fortgeschafft oder neutralisirt werden, dort neue Contactkräfte entstehen lassen, die der Stromkraft entgegenwirken müssen. Sie wachsen nach Maassgabe der abgeschiedenen Ionen bis zu einer gewissen Höhe an, die von der Art der Ionen und der Beschaffenheit der Elektroden abhängt. Es ist also ganz natürlich, dass der Strom, nachdem er sich selbst dieses Hinderniss durch seine Thätigkeit geschaffen hat, nun besonderer Energie bedarf, es zu überwinden. Jene Gegenkraft heisst die Polarisationskraft, die also als contactelektromotorische Kraft an den Elektroden auftritt, und den Zustand an den Elektroden nennt man die Polarisation. Von beiden wird später ausführlich die Rede sein. Wie aber Polarisation und Elektrolyse zusammenhängen, muss bereits hier kurz dargelegt werden.

a) Kräfte bei der Elektrolyse, die Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse.

Von Helmholtz[1]) rührt folgende, die Kräfte bei der Elektrolyse betreffende Betrachtung her. Wir wissen, dass auch an den Elektroden in einer elektrolytischen Zelle sich Doppelschichten ausbilden (S. 566). Helmholtz nimmt an, dass dieses auch eintritt, wenn Ionen als solche noch nicht vorhanden sind, sondern durch Elektrolyse erst entstehen sollen. Die Molekeln selbst lagern sich dann so, dass ihr positiver Theil sich der Kathode, ihr negativer der Anode zuwendet. Es tritt Polarisirung des Elektrolyts ein, an die Kathode legen sich die Molekeln mit den Kationen an, an die Anode mit den Anionen. Nennen wir das Potential der Kathode P_K, ihre galvanische Constante (Bd. 3, 1, S. 420) G_K, das Potential des Elektrolyts in der Kationenschicht P_{EK}, die galvanische Constante daselbst G_{EK}, so wird zum Uebergang einer Elektricitätsmenge $-de$ von der Kathode zu der Kationenschicht und umgekehrt einer solchen $+de$ von der Kationenschicht zur Kathode die Arbeit erforderlich sein (Bd. 3, 1, S. 421)

1) $$d\,W_K = +(P_K - G_K - P_{EK} + G_{EK})\,de.$$

[1]) Wiedem. Ann. 11, 752.



Die G sind dabei moleculare Arbeiten, insbesondere wird G_{EK} auch von der Kraft abhängen, mit der Kationen und Anionen in der Molekel an einander gebunden sind. So lange die Grösse dW positiv ist, „wird der Uebergang nicht erfolgen, wohl aber, wenn sie negativ zu werden anfängt". Gleicher Weise haben wir an der Anode

$$2)\qquad dW_A = -(P_A - G_A - P_{EA} + G_{EA})de$$

als zu leistende Arbeit für den Uebergang der Elektricitäten an dieser Anode.

In den Elektrolyten mit fertigen Ionen bilden sich die Doppelschichten sofort nach Einführung der Elektroden, auch wenn der Strom nicht geschlossen ist. Hier bedarf es einer solchen molecularen Uebergangsarbeit nicht und wir haben also

$$3)\quad P_K - G_K - P_{EK} + G_{EK} = 0,\quad P_A - G_A - P_{EA} + G_{EA} = 0.$$

In anderen Elektrolyten, die erst durch die Stromwirkung ionisirt werden sollen, muss der Werth der Potentialdifferenzen $P_K - P_{EK}$ und $P_A - P_{EA}$ so weit steigen, bis die Arbeiten dW_K und dW_A ebenfalls Null werden, und dann kann die Lösung der Kationen von den Anionen beginnen und so der Strom einsetzen. Indem wir Wirkung und Gegenwirkung als sich immer ausgleichend ansehen, werden also die Gleichungen unter 3) auch hier bestehen. Sie geben von einander abgezogen

$$4)\quad (P_K - P_A - G_K + G_A) - (P_{EK} - P_{EA}) + (G_{EK} - G_{EA}) = 0.$$

Hierin ist nun nach dem Ohm'schen Gesetz

$$5)\qquad P_K - P_A - G_K + G_A = E - iW$$

$$6)\qquad P_{EK} - P_{EA} = iw,$$

wenn E eine äussere elektromotorische Kraft, i die Stromstärke, w den Widerstand der Zelle, W denjenigen des übrigen Stromkreises bedeutet. Also haben wir

$$7)\qquad i(W + w) = E - (G_{EA} - G_{EK}).$$

Auf diese letztere Gleichung kommen wir zurück in der Theorie der Polarisation. Hier ist die Hauptsache, das Bestehen der Beziehungen unter 3), wenn ein Strom ein Elektrolyt soll durchsetzen können. Die Grössen G_K, G_A rühren zwar her von molecularen Kräften, nämlich den Anziehungen der Molekeln der Elektroden auf die Elektricitäten, die Grössen G_{EK} und G_{EA} enthalten aber auch Arbeiten zur molecularen Trennung der Ionen in den Molekeln, also zur Elektrolyse, der elektrolytischen Zersetzung. Bei Elektrolyten mit fertigen Ionen fehlen diese letzteren Arbeiten, besser sie sind schon vorher gethan, G_{EK} und G_{EA} sind dann Grössen derselben Art wie G_K und G_A. Im Laufe des Stromes aber können diese Arbeiten wieder erforderlich werden, dann ändern sich die G_{EK} und G_{EA} und mögen stetig anwachsen.

Die Grundgesetze der Elektrolyse verdanken wir bekanntlich Faraday. Sie sind als solche sehr einfach. Da sie aber nur über die quantitativen Ergebnisse der Elektrolyse Auskunft ertheilen, lassen sie hinsichtlich des Vorganges alles unentschieden, und so kennen wir den Vorgang selbst nur in einigen sehr wenigen Fällen. In welcher Unsicherheit wir uns schon hinsichtlich der Ionen befinden, ist bereits eingehend dargelegt (Abschn. 98 a und c). Aber oft kaum zu überwindende Schwierigkeiten erwachsen aus den vielen Nebenvorgängen, welche die Elektrolyse begleiten und die den eigentlichen Vorgang mitunter derartig überwuchern, dass er in ihnen fast verschwindet. Namentlich betrifft dieses die Anionen und den Vorgang an der Anode. Aber auch die Kationen und der Vorgang an der Kathode unterliegen unter Umständen vielfachen Angriffen und Umwandlungen. Ich verweise zunächst auf die S. 571 ff. beigebrachten Beispiele und füge hier noch einige weitere hinzu.

Schwefelsäure in Wasser zerfällt wahrscheinlich zunächst in $H^{\cdot}$ und HSO_4'. Der Wasserstoff H scheidet sich in der That als $^1/_2\,H_2$ an der Kathode ab, wenn er nicht in der Flüssigkeit absorbirt oder in der Kathode occludirt wird, was beides stattfinden kann und auch stattfindet. HSO_4 setzt sich zu einem Theile mit Wasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff um, nach der Formel

$$2\,HSO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O.$$

Zum anderen Theile bildet sich durch Selbstbindung aus HSO_4 auch Ueberschwefelsäure nach der Formel

$$HSO_4 + HSO_4 = H_2S_2O_8.$$

Die Ueberschwefelsäure ihrerseits kann sich bei zu hoher Concentration nicht halten und zerfällt unter der Einwirkung des Wassers in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd gemäss

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Andererseits geht auch der im ersten Nebenvorgang entstandene Sauerstoff zum Theil in Ozon über. Und so haben wir an der Anode an Stelle des einfachen Ion HSO_4 die fünf ganz anderen Stoffe: Sauerstoff, Ozon, Schwefelsäure, Ueberschwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd.

Würde nur der erste Nebenvorgang stattfinden, so entwiche an der Anode $^1/_4\,O_2$, nämlich in zu $^1/_2\,H_2$ elektrisch äquivalenter Menge, als wenn nicht H_2SO_4, sondern H_2O elektrolysirt wäre. Die weiteren Nebenvorgänge aber beanspruchen jeder für sich einen Theil dieses Sauerstoffs, und so findet sich ein Theil im Ozon, ein zweiter in der Ueberschwefelsäure, ein dritter im Wasserstoffsuperoxyd. Herr Richarz[1]) giebt folgende Zusammenstellung über diese gebundenen

[1]) Wiedem. Ann. **24**, 183 (1885); **31**, 912 (1887).

Theile Sauerstoff in Prozenten der erwarteten eigentlichen, dem $^1/_2 H_2$ äquivalenten Sauerstoffmenge bei 0° C.

Procente H_2SO_4 in Wasser	Sauerstoff gebunden an		
	O_3	$H_2S_2O_8$	H_2O_2
10,1	0,11	0,62	0
19,8	0,18	6,79	0
28,3	0,11	16,25	0
39,5	0,10	22,01	0
50,7	0,15	18,76	0
60,0	0,06	4,85	2,54
69,4	0,05	3,49	3,43
77,6	0,07	2,55	4,17
89,4	0,07	1,21	2,61

Mit steigender Concentration der Schwefelsäure nimmt die Ueberschwefelsäure erst zu, dann wieder zu Gunsten des Wasserstoffsuperoxydes ab. Im Einzelnen sind die Vorgänge noch durch die Stromdichte bestimmt, die Menge secundär gebildeter Ueberschwefelsäure und entstehenden Ozons wächst mit dieser Stromdichte. In einem Falle sank die Menge Ozon auf den zehnten, die Menge Ueberschwefelsäure auf den vierten Theil, als die Stromdichte auf den dritten Theil verringert wurde. Bei ganz schwachen Säuren trat die Erscheinung der Elektrolyse fast rein auf. Auch hängen die Verhältnisse der einzelnen Nebenvorgänge zu einander von der Zeit ab; so bereicherte sich Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Ueberschwefelsäure ständig, wenigstens bei Concentrationen der Lösung über 40 Proc.

Ein anderes Beispiel[1]) bietet die Elektrolyse des Kaliumacetats $KC_2H_3O_2$ in Wasser. Die eigentlichen Ionen sind $K^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2'$. Wenn dem Kation K die Möglichkeit geboten wird, sich der Einwirkung des Wassers sofort zu entziehen, z. B., indem die Kathode aus Quecksilber besteht, mit dem das Kalium sich amalgamirt, so kann es als solches (aufgelöst im Quecksilber) abgeschieden werden. Anderenfalls setzt es sich mit dem Lösungsmittel um zu KHO und H, so dass H wie das Ion auftritt, während KHO in der Lösung verbleibt. Dieser Nebenvorgang findet also an der Kathode statt. An der Anode setzt sich $C_2H_3O_2$ durch Zerfall in Aethan und Kohlensäure um

$$2\,C_2H_3O_2 = C_2H_6 + 2\,CO_2,$$

oder mit dem Wasser zu Essigsäure und Sauerstoff, gemäss

$$2\,C_2H_3O_2 + H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + O.$$

[1]) Nach Jahn, Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 24 (1905).

Da die Essigsäure durch den Sauerstoff zum Theil wieder in Aethan und Kohlensäure gespalten werden kann, gemäss

$$2\,C_2H_4O_2 + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O,$$

so führt dieser Nebenvorgang auch auf den ersten zurück. Allein es kann auch Essigsäure durch Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser zerlegt werden, da auch ist

$$C_2H_4O_2 + 4\,O = 2\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

und so hätten wir statt des Anion $C_2H_3O_2$ zu erwarten: Aethan, Essigsäure, Kohlensäure, Sauerstoff, wohl auch Ozon, Wasser. Hier, wie in dem früheren Beispiel, hängt vieles von der Stärke des angewendeten Stromes ab und auch von der Temperatur.

Salzsäure und Chloride elektrolysirt, geben an einer unangreifbaren Anode ausser Chlor noch Sauerstoff, Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat.

Bekannt ist ferner, dass bei der Elektrolyse von Kupfersulfat in heisser, wässeriger Lösung an der Kathode statt des Kation Kupfer sich Kupferoxydul, Cu_2O, abscheidet, wenn ein schwacher Strom benutzt wird. Erhöhung der Stromstärke und Erniedrigung der Temperatur schränken diese anormale Abscheidung ein und lassen neben dem Kupferoxydul mehr und mehr Kupfer als Kation auftreten. Aus Kupferacetaten scheiden sich an der Kathode Kupfer, Kupferoxydul und Kupferoxyd zugleich ab.

Salpetersäure, in wässeriger Lösung elektrolysirt, giebt an der Kathode zunächst das Kation H. Dieses entzieht der kathodischen Salpetersäure mehr und mehr Hydroxyl, mit dem es sich zu Wasser verbindet. Von dem Rest der Salpetersäure kann zuletzt Stickstoff übrig bleiben und dieser Stickstoff vermag sich mit noch vorhandenem Wasserstoff zu Ammoniak zu verbinden, so dass an der Kathode auch letzteres erscheinen kann. An der Anode tritt das zweite Ion NO_3 auf und giebt in Umsetzung mit Wasser Salpetersäure und Sauerstoff. Auch soll eine Untersalpetersäure entstehen können [1]).

Vieles hängt selbstverständlich ab auch von dem Verhältniss der Ionen zu dem Lösungsmittel; bietet dieses ihnen keinen Anlass zu unmittelbaren Verbindungen oder Umsetzungen, so werden sie reiner zum Vorschein kommen. So scheidet sich Lithium aus Lithiumchlorid rein an der Kathode ab, wenn das Lösungsmittel Pyridin ist. Es entsteht eben dabei kein Hydroxyd. Wenn ferner Chlor unter dem Einfluss von Wasser mit diesem sich in Salzsäure und unterchlorige Säure

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

umsetzt [2]), so wird man sich nicht wundern, dass in Wasser die Elek-

---

[1]) Ihle, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 572 (1896). — [2]) Jakowkin, Ibid. **29**, 613 (1899).



trolyse der Salzsäure, wie oben angegeben, auch unterchlorige Säure an der Anode erscheinen lässt, während dieses in anderen Lösungsmitteln, die in gleicher Weise auf Chlor nicht wirken, nicht der Fall zu sein braucht. Höchst wahrscheinlich — es fehlen hierüber leider hinreichende Untersuchungen — geschieht die Elektrolyse in nicht wässerigen Lösungen viel einfacher und viel reiner als in wässerigen, da Wasser, wie kein Stoff, so viel Anregung zu chemischen Umsetzungen und Nebenwirkungen bietet. Doch soll Kalium und Jodkalium in flüssigem Ammoniak (bei — 70°) elektrolysirt als Kation mit Ammoniak, in KNH_3, verbunden erscheinen. Selbstverständlich wird die Elektrolyse noch am reinsten zur Erscheinung kommen, wenn gar kein Lösungsmittel mitwirkt, also in reinen Elektrolyten. So vermag man reines Chlor elektrolytisch nur aus reinen Chloriden, wie $AgCl$, zu erhalten.

Sodann ist mitentscheidend die Natur der angewandten Elektroden. Viele Metalle vermögen gasförmige Ionen, insbesondere Wasserstoff, in ihrem Innern zu bergen, zu occludiren. Palladiumschwamm nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck mehr als das 850fache seines Volumen an Wasserstoff in sich auf, indem dabei auf je 1 g occludirten Wasserstoffs bei 0° C. gegen 4,64 Grammcalorien entwickelt werden. Aehnlich verhält sich Platinmohr zu Wasserstoff. Nickel absorbirt das 165fache an diesem Gase, Kupfer das 3- bis 5fache u. s. f. Von den gleichen Metallen wird auch Sauerstoff occludirt. Die Frage, ob es sich dabei um mechanische Absorption oder um Bildung von halbchemischen oder chemischen Verbindungen der Gase mit den Elektroden handelt, ist kaum in vereinzelten Fällen mit einiger Wahrscheinlichkeit gelöst [1]).

Ferner bilden gewisse Elektroden auch mit den ausgeschiedenen Ionen Legirungen oder Amalgame. Für letzteres habe ich ein Beispiel angeführt; Quecksilber als Elektrode, das sich mit fast allen Metallen amalgamirt, also Metalle als Kationen in sich löst. Legirungen entstehen an Platinelektroden, z. B. wenn Zinn oder Blei sich an einer solchen Elektrode abscheidet. Gleiches geschieht an Kathoden aus Blei, Zinn, Platin u. a. den Alkalimetallen gegenüber. Die Legirung ist mit einer Auflockerung, oft Zerstäubung, der betreffenden Kathode verbunden. Hierher gehört auch, dass aus einem Gemisch von Magnesiumsulfat und Nickelsulfat als Kation eine Nickel-Magnesiumlegirung erscheint, worüber noch zu sprechen sein wird. Chemische Umsetzungen der Elektroden mit Ionen treten naturgemäss wesentlich ein, wenn diese Elektroden Anoden sind. So können Magnesiumanoden bei der Elektrolyse Anlaß geben zur Bildung von Magnesiumsuboxyden Mg_2O oder Mg_3O_2, ebenso Silberanoden zur Bildung von Silbersuper-

[1]) Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 25 (1896); 25, 357 (1898).

oxyd, Wismuthanoden zu solchen von Wismuthsuperoxyd u. s. f. Dass besondere Vorgänge an Aluminiumelektroden (und Magnesiumelektroden) stattfinden, zeigt die Erscheinung des Aufleuchtens solcher Elektroden, wenn zwischen ihnen Schwefelsäure, Salzsäure, Chloride, Alkalihydroxyde, Alaun u. s. f. elektrolysirt werden. Auch an Goldelektroden muss etwas besonderes vorgehen, da diese sich vielfach mit einer lichtempfindlichen Schicht bedecken. Sehr bekannt sind die Vorgänge an Bleielektroden im Accumulator, ebenso an Kupferanoden.

Nur an Nebenvorgängen kann es liegen, wenn ein Ion an beiden Elektroden zum Vorschein kommt, wie beispielsweise mitunter Kupfer an einer Kupferanode bei der Elektrolyse von Kupfersulfat und ebenso Wasserstoff in analogen Fällen. Und Nebenvorgänge sind anzunehmen, wenn ein Elektrolyt nur nach einer Richtung einen Strom durchlässt, unipolar leitet; wie in Natronlauge zwischen einer Platin- und einer Magnesiumelektrode der Strom nur vom Platin zum Magnesium zu fliessen vermag; wie ferner in Sulfaten, Phosphaten und Oleaten des Aluminiums zwischen einer Platin- und einer Aluminiumelektrode die letztere Kathode sein muß, wenn überhaupt ein Strom durch die Lösung soll gehen können.

Mitunter erleiden Elektroden nur einen ersten Angriff durch die Lösung oder die Ionen und bleiben dann wirkungslos „passiv". Besonders bekannt ist dieses von Eisen als Anode. Ich werde hierauf und auf das Verhalten der Elektroden überhaupt noch oft zurückkommen.

Dass vielfach Produkte bei der Elektrolyse in der Lösung verbleiben, ist schon hervorgehoben, namentlich geschieht dieses, wenn sie sich in der betreffenden Lösung leicht lösen und diffundiren, oder gar mit dem Elektrolyt identisch sind. $CuSO_4$ zersetzt sich in Cu und SO_4; ist Kupfer die Anode, so geht diese in Lösung und bildet mit dem Anion SO_4 wieder $CuSO_4$, welches in der Lösung verbleibt. Andere Beispiele giebt die schon behandelte Elektrolyse von Schwefelsäure und Salpetersäure. Selbst bei ganz reinen Elektrolyten kann sich ein Ion im Elektrolyt nach Abgabe seiner Ladung lösen und so verborgen bleiben, wie Kupfer im reinen Elektrolyt Cuprochlorid, CuCl, wenn letzteres geschmolzen ist.

Wie sehr selbst in reinen Elektrolyten vieles von den besonderen Umständen abhängt, erfahren wir aus den Untersuchungen Faradays. „Chlorblei", sagt er[1], „in einer gebogenen Röhre geschmolzen und durch Platindrähte zersetzt, giebt Blei, welches zu dem sogenannten negativen Pol übergeht, und Chlor, welches am positiven auftritt, dabei theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete

[1]) Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 86, S. 90, Ziffer 539.



Platinchlorid, als löslich in Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so wird das Platin selbst allmählich durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden." Dort kann es, fügen wir hinzu, in Legirung mit Blei festgestellt werden, als wenn eine Mischung von Bleichlorid und Platinchlorid elektrolysirt wäre. Ein anderes Beispiel, gleichfalls nach Faraday, bietet Silberchlorid mit Elektroden aus Silberdraht. Chlor erscheint überhaupt nicht, sondern verbindet sich vollständig mit dem Silber des positiven Poles. Dieser Pol wird deshalb stetig aufgelöst, so dass der Draht immer weiter in das Elektrolyt getaucht werden muss. Zugleich wächst der negative Silberdraht stetig an, so dass er immer weiter aus dem Elektrolyt herausgezogen werden kann. „Der ganze Versuch schliesst nur zwei Elemente ein, Silber und Chlor, und erläutert in deutlicher Weise das Fortschreiten dieser Elemente in entgegengesetzten Richtungen, parallel dem elektrischen Strome, welcher während seiner Dauer ihren gegenseitigen Verwandtschaften eine gleichförmige allgemeine Richtung giebt."

Diese Angaben mögen einstweilen genügen darzuthun, wie verwickelt physikalisch und chemisch die Vorgänge bei der Elektrolyse sein können und auch sind, und warum auf Specialwerke über Elektrolyse, Elektrosynthese, Galvanoplastik, Elektrometallurgie und verwandtes verwiesen werden muss.

Gehen wir nun zu den Faraday'schen Gesetzen der Elektrolyse selbst über, so sind deren zwei (eigentlich drei) vorhanden.

1. Bei einem und demselben Elektrolyt wächst die zersetzte Menge proportional der Zeit und der Stromstärke. Wird die Zeit mit t, die Stromstärke mit i, die in der Zeit t_1 bis t_2 zersetzte Masse Elektrolyt mit M bezeichnet, so ist also

$$8)\qquad M = a\int_{t_1}^{t_2} i\,dt, \quad dM = a\,i\,dt$$

und für unveränderliche Stromstärke

$$9)\qquad M = a\,i(t_2 - t_1) = a\,i\,t.$$

a bedeutet die vom Strom 1 in der Zeit 1 zersetzte Menge des Elektrolyts.

2. Bei verschiedenen hinter einander geschalteten Elektrolyten zerlegt der gleiche Strom in der gleichen Zeit die gleiche Anzahl Elektrovalenzen. Dabei verstehen wir unter Elektrovalenz eines Elektrolyts die Valenz einer seiner beiden Ionenarten, des Kations oder des Anions, da diese gleiche Valenz haben müssen. Das letztere bildet eigentlich ein besonderes, drittes, Gesetz und ergiebt sich aus der absoluten elektrischen Neutralität der Elektro-

lyte. Die vom Strom i in der Zeit dt zerlegten Zahlen Molekeln der Elektrolyte nennen wir dN', dN'', dN''', ..., die Valenzen dieser Elektrolyte ε', ε'', ε''', ..., so hat man also

$$10_1)\qquad \varepsilon' dN' = \varepsilon'' dN'' = \varepsilon''' dN''' = \cdots$$

Es seien m', m'', m''', ... die Molekulargewichte der Elektrolyte bei der Elektrolyse, dann wird auch

$$10_2)\qquad \frac{\varepsilon'}{m'} dM' = \frac{\varepsilon''}{m''} dM'' = \frac{\varepsilon'''}{m'''} dM''' = \cdots$$

Bezeichnet man mit a', a'', a''', ... die Werte von a für die verschiedenen Elektrolyte, so folgt hiernach wegen der Gleichung unter 8)

$$11)\qquad \frac{a'\varepsilon'}{m'} = \frac{a''\varepsilon''}{m''} = \frac{a'''\varepsilon'''}{m'''} = \cdots,$$

also haben wir allgemein

$$12)\qquad \frac{a^{(i)}}{a^{(k)}} = \frac{\dfrac{m^{(i)}}{\varepsilon^{(i)}}}{\dfrac{m^{(k)}}{\varepsilon^{(k)}}} = \frac{m^{(i)}}{m^{(k)}}\,\frac{\varepsilon^{(k)}}{\varepsilon^{(i)}}.$$

Die Grössen a nennen wir das elektrochemische Aequivalent der Elektrolyte. Das zweite Gesetz von Faraday lehrt also, dass die elektrochemischen Aequivalente im geraden Verhältniss der Molekulargewichte und im umgekehrten der Valenzen der Elektrolyte stehen, also im Verhältniss der Aequivalentgewichte. Setzen wir ein Elektrolyt als Standard und bezeichnen für dieses die Grösse $\frac{a\,\varepsilon}{m}$ durch μ,

$$13)\qquad \frac{a\,\varepsilon}{m} = \mu,$$

so wird für jedes andere Elektrolyt

$$14)\qquad a' = \mu\,\frac{m'}{\varepsilon'}$$

und μ ist eine universelle Constante.

Wir haben von diesen Gesetzen und Beziehungen schon Gebrauch gemacht.

Zur Berechnung der elektrochemischen Aequivalente bedarf es ausser der Kenntniss des μ für ein Elektrolyt nur noch derjenigen des chemischen Molekulargewichts und der Valenz des betreffenden Elektrolyts. Ersteres kann für reine Elektrolyte immer als bekannt vorausgesetzt werden. Für Elektrolyte in Lösung freilich hängt es davon ab, ob durch die Lösung nicht eine Aenderung ihrer Constitution eingetreten ist, etwa durch Polymerisation, Hydrolyse, Umsetzungen u. s. f. Die Valenzen wiederum kennt man nur, wenn man mit den Ionen Be-

scheid weiss, in die das Elektrolyt zerfällt. Ueber alles dieses habe ich schon hinreichend gesprochen.

Wilhelm Weber fand bei Elektrolyse von Wasser, dass ein Strom, der die Stärke 1 Amp. besass, innerhalb einer Secunde die Masse

$$M = 0{,}00009375\,g$$

zersetzte. Sind die Ionen des Wassers $H_2^{\cdot\cdot}$ und O'', so hätten wir $\varepsilon = 2$, und da $m = 18$ ist, wäre

$$\mu = \frac{2 \times 0{,}00009375}{18} = 0{,}000010417.$$

Wenn dagegen H_2O zerfällt in $H^{\cdot}$ und HO' und das Erscheinen von H_2 und O_2 an den Elektroden als durch Nebenvorgänge veranlasst angesehen wird, müsste man eigentlich $\varepsilon = 1$ ansetzen. Der Widerspruch löst sich, wenn man beachtet, dass dann die Zahl M für $^1/_2\,H_2O$ gelten würde, man also bei der zweiten Annahme über die Art der Ionisirung $M = 2 \times 0{,}00009375$ ansetzen muss, dann kommt wieder für μ die obige Zahl heraus.

Es empfiehlt sich, die Aequivalente auf die Ionen zu beziehen, statt auf die Elektrolyte. Sind $M^{\cdot}$, M' die hervorgebrachten Massen Ionen, $m^{\cdot}$, m' deren Molekulargewichte, so wird

$$15)\qquad M^{\cdot} = \frac{m^{\cdot}}{m}\,M,$$

$$16)\qquad M' = \frac{m'}{m}\,M.$$

Bei Zerlegung in $H_2^{\cdot\cdot}$ und O'' wäre zu setzen $m^{\cdot} = 2$, $m' = 16$, $\varepsilon = 2$, bei solcher in $H^{\cdot}$ und HO' dagegen $m^{\cdot} = 1$, $m' = 17$, $\varepsilon = 1$.

Am sichersten bestimmt ist das elektrochemische Aequivalent des Silbers aus Silbernitrat. Silber ist einwertig und hat das Moleculargewicht 107,92, wenn dasjenige des Sauerstoffs mit 16 angesetzt wird. Jenes Aequivalent beträgt nach der Zusammenstellung auf S. 648, wenn 1 Amp. als Stromeinheit, eine Secunde als Zeiteinheit gewählt wird, 0,001118 g. Hiernach wäre (S. 649)

$$17)\qquad \mu = 1036 \times 10^{-8}.$$

Ein Strom von der Stärke 1 Amp. scheidet also in der Secunde von jedem beliebigen Ion 1036×10^{-8} einwertige Molekeln an einer Elektrode ab. Allgemein bekommen wir dann für die Mengen

$$18)\qquad a^{\cdot} = 1036\,\frac{m^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot}} \times 10^{-8}\,g,\quad a' = 1036\,\frac{m'}{\varepsilon'} \times 10^{-8}\,g.$$

Zerfällt eine Molekel des Elektrolyts in $\nu^{\cdot}$ positive und ν' negative Ionen mit den Valenzen $\varepsilon^{\cdot}$, ε', so hat man für das elektrochemische Aequivalent a des Elektrolyts selbst, indem



$$v^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = v'\varepsilon' = \overline{v\varepsilon}$$

gesetzt ist,

$$19)\qquad a = \frac{v^{\cdot}\varepsilon^{\cdot}a^{\cdot} + v'\varepsilon'a'}{\overline{v\varepsilon}} = \frac{1}{\overline{v\varepsilon}}\,1036\times 10^{-8}\,(m^{\cdot}v^{\cdot} + m'v')$$

$$= 1036\times 10^{-8}\,\frac{m}{\overline{v\varepsilon}}\,\mathrm{g}.$$

Für Wasser folgte hieraus $a = 0{,}00009324$, nicht sehr abweichend von der oben angegebenen von Wilhelm Weber gefundenen Zahl.

Zur Zersetzung eines elektrochemischen Grammäquivalents bedarf es hiernach in einer Secunde 193050, in einer Minute 3217,5, in einer Stunde 53,625 Amp., um welchen Stoff es sich auch handele.

Eine Tabelle der chemischen Aequivalente findet der Leser in dem schon so oft benutzten Werke von F. Kohlrausch und Holborn. Die Zahlen sind mit 10^{-3} zu multipliciren, um sie auf Gramm als Masseneinheit zurückzuführen.

Da wir jedoch der Zahlen öfter bedürfen werden, wiederhole ich hier diese Tabelle, indem ich hervorhebe, dass alle Aequivalentgewichte mit dem Aequivalentgewicht für Sauerstoff gleich 16 berechnet sind. Mit X ist ein Ion bezeichnet, dem das Aequivalentgewicht 1 zukäme. Ein solches ist nicht bekannt, es entspricht aber sehr angenähert dem Wasserstoff.

Kationen	$\frac{m}{\varepsilon}$	$10^{+7}a$	Anionen	$\frac{m}{\varepsilon}$	$10^{+7}a$
X	1	103,6	Cl	35,45	3 673
H	1,008	104,4	Ba	79,96	8 283
K	39,14	4 055	J	126,86	13 142
Na	23,05	2 388	Fl	19,05	1 973
Li	7,03	728,3	HO	17,01	1 762
Ag	107,92	11 180	CN	26,04	2 698
NH_4	18,07	1 872	NO_3	62,04	6 427
½ Ba	68,70	7 117	ClO_3	83,45	8 645
½ Sr	43,81	4 539	BrO_3	127,96	13 256
½ Ca	20,02	2 074	JO_3	174,86	18 115
½ Mg	12,17	1 261	CHO_2	45,01	4 663
½ Zn	32,7	3 388	$C_2H_3O_2$	59,02	6 114
½ Cd	56,05	5 807	½ O	8,00	828,8
½ Cu	31,8	3 294	½ S	16,03	1 661
½ Fe	28,01	2 902	½ SO_4	48,03	4 976
½ Mn	27,5	2 849	½ CrO_4	58,07	6 016
½ Ni	29,35	3 041	½ CO_3	30,00	3 108
½ Pb	103,46	10 718	½ C_2O_4	44,00	4 558
½ Cr	26,07	2 701	½ SiO_3	38,20	3 957

Die Faraday'schen Gesetze haben sich in der Erfahrung bis jetzt noch immer bestätigt gefunden. Als Beispiel führe ich ein von Faraday selbst mitgetheiltes an. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass verdünnte Schwefelsäure (1 Maasstheil H_2SO_4 und 30 Maasstheile H_2O) als solche auf besonders amalgamirtes Zink nicht einwirkt, zersetzte er diese Säure (Faraday spricht nur vom Wasser, der Vorgang verlief auch so, wie wenn nur das Wasser zersetzt würde) zwischen einer Zinkanode und einer Platinkathode. Die an letzterer aufgefangene Menge Wasserstoff, auf mittlere Temperatur und mittleren Druck umgerechnet, betrug 12,15453 Cubikzoll. Rechnet man dazu dasselbe Volumen Sauerstoff, welches zu dem Zink als Anode gegangen sein muss, so bekommt man 18,232 Cubikzoll Knallgas. Dieses Volumen Knallgas bedeutete nach besonderen Bestimmungen 2,3536 Grain, und soviel ist also an Wasser zersetzt worden. Nun aber hatte der Sauerstoff das Zink oxydirt und in die Lösung übergeführt. Es fand sich, dass die Platte 8,45 Grain an Gewicht verloren hatte. Und diese Menge verhält sich zu der des zersetzten Wassers wie 32,31 zu 9. „Nimmt man nun 9 zur Aequivalentzahl des Wassers, so ist 32,5 die Aequivalentzahl des Zinks; eine hinreichend nahe Uebereinstimmung, um zu zeigen, was in der That nicht anders sein konnte, dass für ein Aequivalent oxydirten Zinks ein Aequivalent Wasser zersetzt sein musste."

Ein zweites Beispiel bildet die oben schon mitgetheilte Vergleichung der für das elektrochemische Aequivalent des Wassers aus dem elektrochemischen Aequivalent des Silbers berechneten Zahl mit der von Wilhelm Weber durch unmittelbare Beobachtung gefundenen. Diesem letzteren Beispiel entspricht das für Kupfer ermittelte. Theoretisch sollte das elektrochemische Aequivalent des einwerthigen Silbers zu dem des zweiwerthigen Kupfers sich verhalten wie 107,92 zu $^1/_2$ 63,604, also wie 3,3938 zu 1. Gefunden wurde:

Rayleigh	3,406
Gray	3,4013
Shaw	3,3998
Richards, Collins, Heimrod	3,3940
Stas, Richards (chemisch)	3,3938

Die letztere Zahl ist eben die aus den chemisch bestimmten Moleculargewichten berechnete.

Im Grunde genommen dient alles, was früher so eingehend über die Leitfähigkeit der Elektrolyte gesagt ist, zur Bestätigung der Faraday'schen Gesetze, denn die Anschauung von dieser Leitfähigkeit, sowie die Regeln für ihre Berechnung beruhen eben auf diesen Faraday'schen Gesetzen. Gleichwohl stelle ich bei der so ausserordentlichen Bedeutung dieser Gesetze noch einige Zahlen zusammen, um sie noch

weiter zu verdeutlichen. Für das erste Gesetz mögen Ergebnisse über Silberabscheidung dienen. Buff[1]) fand

Zeit in Minuten	Relative Stromstärke	Silbermenge in Milligramm		
		Beobachtet	Berechnet	Differenz
2934	1	63,1	63,1	0
1510	2	63,3	63,4	— 0,1
960	3,7	76,55	76,9	— 0,35
83	40,5	72,3	72,4	— 0,1

Die Differenzen sind sämmtlich gleichen Zeichens, man hätte ihnen durch geringe Aenderung der Proportionalitätsconstante wechselnde Zeichen geben können.

Sodann erwähne ich die sehr eingehenden Untersuchungen der Herren Th. W. Richards und G. W. Heimrod[2]):

Zwei hinter einander geschaltete Silbervoltameter (Coulometer) mit gleichem Elektrolyt, 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser, ergaben stets die gleiche abgeschiedene Silbermenge. Diese Menge schwankte in neun Versuchen zwischen etwa 1,65 und 2,70 g. Die Differenzen zwischen den Angaben der beiden Voltameter betrugen nur zwischen 0,02 und 0,20 mg, im Durchschnitt 0,09 mg = 0,004 Proc.

In einem weiteren Versuche wurde ein gewöhnliches Voltameter mit einem anderen verglichen, dessen Anode ein Zinkstab in einer Zinknitratlösung bildete, während die Kathode, Platin, von Silbernitratlösung umgeben war; eine poröse Zelle trennte die beiden Lösungen. Die Angaben der beiden Voltameter wichen von einander kaum um 0,001 Proc. ab. Also das Material der Anode kam nicht in Betracht.

Auch die Form einer Elektrode zeigte sich als nicht von Belang. Wurde die Kathode statt als Streifen oder Gefäss aus Platin, als Platinnetz, hergestellt, so änderte sich nichts in den Angaben des Voltameters.

Fremdstoffe an der Kathode sind gleichfalls ohne Einfluss. Einem Voltameter mit Silbernitrat, $AgNO_3$, wurde bis zur Sättigung Silbernitrit, $AgNO_2$, beigefügt. Die abgeschiedene Silbermenge änderte sich nur wenig, sie wuchs in zwei Versuchen um 0,07 Proc. In anderen Fällen waren die Fremdstoffe Silberoxyd, Ag_2O. und Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2. Auch hier wirkten diese Stoffe durchschnittlich im Sinne einer Vermehrung der abgeschiedenen Silbermenge, jedoch kaum um 0,03 bis 0,07 Proc.

Zuletzt wurde noch das von den Verfassern construirte „Zellvoltameter“ mit solchen Apparaten von anderen Forschern (Rayleigh, Patterson und Guthe) verglichen. Ihr Voltameter ergab durchschnitt-

[1]) Liebigs Ann. 85, 1 (1853). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 302 (1902).



lich weniger Silberniederschlag. Die Differenz fand sich abermals als nicht bedeutend, gegen das Rayleigh'sche nur 0,05 Proc., gegen das Patterson-Guthe'sche 0,11 Proc.

Der Silberniederschlag erwies sich immer als sehr rein, denn durch Glühen bis zu Rothgluth trat nur ein Verlust ein von durchschnittlich 0,02 Proc.

In einer späteren Arbeit eines der Genannten, Th. W. Richards mit Herrn W. N. Stull[1]), ist auch der Einfluss der Temperatur untersucht. Es wurden Bestimmungen bei 20° und bei 260° C. ausgeführt. Das Voltameter bei 20° C. enthielt Silbernitrat, das bei 260° C. Silbernitrat in Alkalinitraten. Hier sind die Ergebnisse:

Abgeschiedene Silbermenge		Differenz in Proc.
bei 20° C. g	bei 260° C. g	
1,149 16	1,149 19	+ 0,003
1,121 85	1,121 95	+ 0,009
1,101 98	1,102 00	+ 0,002

Die Temperatur übt also keinen Einfluss, denn wenn auch die Differenzen gleiche Zeichen haben, sind sie doch zu geringfügig.

Für die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel sprechen schon die Ergebnisse der eben mitgetheilten Untersuchungen. Andere Prüfungen rühren von Herrn Kahlenberg[2]) her. Verglichen wurden Silbervoltameter mit Silbernitrat, in Wasser gelöst und in organischen Lösungsmitteln. Die ausgeschiedenen Silbermengen waren:

$AgNO_3$ in	Ag g	$AgNO_3$ in	Ag g	Differenzen
Wasser .	0,3849	Pyridin . .	0,3827	+ 0,0022 g = + 0,006 Proc.
„ .	0,7836	„ . .	0,7819	+ 0,0017 „ = + 0,002 „
„ .	0,1788	Anilin . .	0,1780	+ 0,0008 „ = + 0,005 „
„ .	0,1612	Benzonitril	0,1603	+ 0,0009 „ = + 0,006 „
„ .	0,2501	Chinolin .	0,2452	— 0,0051 „ = — 0,020 „

Die Differenzen kommen kaum in Betracht.

Mitunter ist es, wegen der vielen physikalischen und chemischen Nebenvorgänge, auf die schon hingewiesen ist (S. 798), recht schwer, die Richtigkeit der Faraday'schen Gesetze zu erkennen. Diffusion

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 42, 621 (1903). — [2]) Journ. of phys. chem. 4, 349 (1900).



der entladenen Ionen in das Elektrolyt und dadurch vermittelte Absorption im Elektrolyt oder Wiedervereinigung zum Elektrolyt, Verdampfung in die Atmosphäre, Occlusion in den Elektroden oder chemische Verbindung mit den Elektroden u. s. f., lassen die Ausbeute an elektrolytischen Producten immer geringer erscheinen als den Faraday'schen Gesetzen entspricht. Alle Umstände, die jene Vorgänge begünstigen, setzen die Ausbeute herab. Dazu gehören besonders Temperaturerhöhung und Aneinanderrücken der Elektroden. Herr A. Helfenstein [1]) hat darüber sehr eingehende Untersuchungen an den reinen Elektrolyten

$$PbCl_2,\ PbBr_2,\ PbJ_2,\ ZnCl_2,\ SnCl_2,\ CdCl_2,\ BiCl_3,\ AgCl$$

angestellt, die sich auf die Metallausbeute an der Kathode erstreckten. So fand er, um nur einige Beispiele anzuführen, für Bleichlorid

Temperatur °C.:	540	600	700	800	900	956 (Siedepunkt)
Ausbeute an Blei:	96,3	92,9	87,6	65,9	38,0	0,00 Proc. des Sollbetrages.

Man sieht, wie ausserordentlich die Ausbeute mit steigender Temperatur fällt. Beim Siedepunkte des Elektrolyts ist sie Null, wahrscheinlich weil alles Blei verdunstet. Aehnlich verhält es sich nach G. Auerbach [2]) mit der Ausbeute an Chlor an der Anode. Nimmt man selbst die höchst erreichte Ausbeute — sie tritt für Bleichlorid nach etwa 50 bis 100 Minuten nach Beginn der Elektrolyse ein —, so findet sich

Temperatur °C:	540	600	700	800	900
Ausbeute an Chlor:	93,0	84,5	73,6	59,4	16,3 Proc. des Sollbetrages.

Verstärkung des Stromes hob die Ausbeute, ebenso Auseinanderziehen der Elektroden. So stieg die Ausbeute an Blei aus Bleichlorid bei 540° C. von 87,7 auf 97,3 Proc., wenn die Stromstärke von 0,5 zu 3,0 Amp. anwuchs, bei 800° C. gar von 42,4 auf 72,6 Proc. Aber bei der Siedetemperatur blieb die Ausbeute auch für $i = 3{,}0$ Amp. Null. Wuchs ferner bei 600° C. der Abstand der Elektroden von 1,5 auf 60 mm an, so stieg die Bleiausbeute von 77,5 auf 87,5 Proc. Und gleiches gilt für das Anion Chlor.

Hier war also absichtlich nichts gethan, die Nebenvorgänge einzuschränken. Sobald jedoch die Einrichtungen so getroffen wurden, dass diese Nebenvorgänge ganz oder fast ganz unmöglich wurden — wegen der Methoden dazu ist auf die Abhandlungen zu verweisen —, zeigten sich die Faraday schen Gesetze als durchaus gültig. Ich führe zwei Beispiele an, eines für die Kation (Blei-)ausbeute nach Herrn A. Helfenstein, das andere für die Anion (Chlor-)ausbeute nach Herrn G. Auerbach. Die Temperatur betrug 520 bis 540° C.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 254 (1900). — [2]) Ibid. 28, 1 (1900).

Stromstärke	Bleiausbeute Proc.	Stromstärke	Nach Minuten	Chlorausbeute Proc.
0,5	99,86	1,0	25	98,2
0,8	99,90		41	99,3
1,0	99,94		57	99,1
1,0	100,01			
1,0	99,97			
1,0	99,98			

Gegenwärtig zählt man die Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse zu den bestbegründeten Naturgesetzen, gleich den Grundgesetzen der Chemie.

Nach einer Richtung hat sich eine Annahme von Faraday nicht bestätigt, nämlich, dass nur flüssige Stoffe Elektrolyte sind, also nur geschmolzene oder Stoffe in Lösung. Aus den Angaben auf S. 529 erhellt, dass reine Elektrolyte weit unterhalb ihrer Schmelztemperatur bereits leiten, also Ionen haben müssen, die zu wandern vermögen und sich an den Elektroden entladen.

Wenn an einer Elektrode mehrere Ionen abgeschieden werden, so ergänzen sich ihre Mengen immer zu einer elektrochemischen Molekel. Sind also die an einer Elektrode (Kathode oder Anode) thatsächlich abgeschiedenen Molekelnzahlen N_1, N_2, N_3, ..., N_k, so haben wir, wenn die ε_1, ε_2, ε_3, ..., ε_k die Werthigkeiten der betreffenden Ionen feststellen, für Stromeinheit und Zeiteinheit

$$20)\quad \varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2 + \varepsilon_3 N_3 + \cdots + \varepsilon_k N_k = \mu = 1036 \times 10^{-8},$$

und wenn die abgeschiedenen Mengen (Massen) mit M_1, M_2, M_3, ..., M_k bezeichnet werden,

$$21)\quad \varepsilon_1 \frac{M_1}{m_1} + \varepsilon_2 \frac{M_2}{m_2} + \varepsilon_3 \frac{M_3}{m_3} + \cdots + \varepsilon_k \frac{M_k}{m_k} = \mu = 1036 \times 10^{-8}.$$

So erscheint bei der Elektrolyse von Zinksulfat in Wasser an der Kathode immer neben Zink auch Wasserstoff. Eine Ampèresecunde sollte von Zink allein 0,0003388 g abscheiden (siehe Tabelle S. 806). Haben wir in einem Falle nur 0,0003 g erhalten, so wird, da Zink in Zinksulfat zweiwerthig und m gleich 65,4 ist, die Menge des ersetzenden Wasserstoffs

$$M_2 = 1{,}008\left(1036 \times 10^{-8} - \frac{0{,}0003 \times 2}{65{,}4}\right) = 0{,}00000122\ \text{g}.$$

Anders ist es selbstverständlich, wenn durch den gleichen Strom Ionen in verschiedenen Zellen hinter einander abgeschieden werden. Alsdann erscheint an jeder Elektrode die äquivalente Menge, z. B. in vier Zellen für 96540 Ampèresecunden, an den Kathoden 1,008 g

Wasserstoff (aus Salzsäure), 107,92 g Silber, 29,4 g Nickel (aus Nickelchlorid), 29,75 g Zinn (aus Zinnammoniumoxalat). An der ersten und dritten Anode haben wir je 35,4 g Chlor, an der zweiten und vierten je 8 g Sauerstoff. Gleiches gilt allgemein, so oft elektrolytische Abscheidungen unabhängig von einander vor sich gehen, nicht Ionen sich substituiren.

Von den Elektricitätsmengen, welche die Ionen mit sich führen, ist bereits gesprochen (S. 648). Auch auf ihre ungeheure Grösse, 96540 Coulombs (26,86 Ampèrestunden) für 1 Grammäquivalent Ion, ist hingewiesen. In letzterer Hinsicht ist aber nicht ohne Interesse, was Faraday selbst darüber sagt. Demnach erfordert die Zersetzung von etwa 65 mg Wasser soviel Elektricität, als in einem „sehr kräftigen Blitz“ enthalten ist, und in anderer Vergleichung, als 800000 Entladungen einer Leydener Batterie, die durch 30 Umdrehungen einer sehr grossen und kräftigen Scheibenmaschine geladen worden ist. Er fügt hinzu, dass er sich fast scheue, ein so grosses Verhältniss anzugeben. Da nach Faradays' Ansicht, die ja allgemein angenommen ist, die Elektricitätsmenge, welche den Körpertheilchen eigen ist, gleich ist der Elektricitätsmenge, welche zur Zersetzung dieser Körpertheilchen erfordert wird, so geben die letzteren Zahlen auch einen Begriff von den Ladungen der Ionen. Wir nehmen bekanntlich als Ladung eines Grammäquivalents eines einwerthigen Ion an 96540 Coulombs (S. 648).

Kennzeichnend für die Elektrolyse ist, wie schon hervorgehoben, dass, abgesehen von Nebenvorgängen, die sich unter Umständen auch in das Innere des Elektrolyts verbreiten können, die eigentlich elektrolytischen Vorgänge nur an den Elektroden (besser Berührungsflächen) zur Erscheinung kommen, das Innere des Elektrolyts aber chemisch unberührt bleibt und nur Concentrationsänderungen erfährt. Gleichwohl kann man auch jetzt noch von einem Wandern der Ionen nach der einen und nach der anderen Seite im Sinne der Theorie der Stromleitung sprechen, denn treten in ein Durchschnittselement ebenso viele Ionen einer Art von der einen Seite ein, als zugleich von Ionen gleicher Art nach der anderen Seite austreten, so bleibt alles scheinbar ungeändert, ob das Wandern geschieht, um sich mit entgegenkommenden Ionen entgegengesetzter Art zu verbinden oder nicht. Wir können also von der Stromleitung mittelst wirklicher Elektrolyse in derselben Weise sprechen, wie von der mittelst schon vorhanden gewesener Ionen. Es besteht an sich gar kein Unterschied, im Innern des Elektrolyts überhaupt keiner, an den Elektroden nur ein solcher in den Energien, da dort ja die Trennung der Ionen auch jetzt aufrecht erhalten bleibt, nicht durch Wiedervereinigung mit Gegenionen compensirt werden kann, indem eben das Elektrolyt unterbrochen ist.

Das gilt, so lange das Elektrolyt keine Unstetigkeiten enthält. Besteht jedoch eine solche Unstetigkeit, so können an ihr noch besondere Erscheinungen auftreten. Der einfachste Fall ist der, daß das Elektrolyt zwischen verschiedenen Lösungsmitteln verteilt ist, die getrennte Schichten bilden. Die Contactflächen zwischen ihnen sind solche Unstetigkeitsflächen. Die Herren Nernst und Riesenfeld[1]) haben diesen Fall einer theoretischen Untersuchung unterzogen, zu der dann letzterer das experimentelle Material geliefert hat. Sind $\mathfrak{z}_1'$, $\mathfrak{z}_2'$ die Kationüberführungszahlen des Elektrolyts in zwei an einander grenzenden Lösungsmitteln, so erhält das zweite Mittel für je 96 540 Coulombs Elektricität in der Zeiteinheit $\mathfrak{z}_1' - \mathfrak{z}_2'$ mehr Kationen und $(1 - \mathfrak{z}_1') - (1 - \mathfrak{z}_2') = -(\mathfrak{z}_1' - \mathfrak{z}_2')$ mehr Anionen als es an das erste Mittel abgiebt. Es reichert sich also in gleicher Weise an Kationen und Anionen an und der Erfolg ist so geartet, als wenn das Elektrolyt aus dem ersten Lösungsmittel in das zweite hinüberdiffundirte. Frei werden also Ionen allerdings nicht, es handelt sich auch jetzt nur um Concentrationsänderungen, aber von Mittel zu Mittel. Die Genannten setzen

$$22)\qquad i(\mathfrak{z}_1' - \mathfrak{z}_2')\, 96\,540 = -q\left[D_1\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=0} + D_2\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0}\right],$$

woselbst i die Stromstärke, q den Querschnitt, D_1, D_2 die Diffusionscoëfficienten, c_1, c_2 die Concentrationen des Elektrolyts für das erste oder zweite Lösungsmittel bedeuten, und $x = 0$ die Lage der Grenzfläche zwischen den Lösungsmitteln feststellen soll. In hinreichender Entfernung von der Grenzfläche, wir sagen für $x = \infty$, muss sein

$$23_1)\qquad \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=\infty} = 0, \quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=\infty} = 0.$$

Ferner haben wir an der Grenzfläche selbst nach dem Nernst'schen Vertheilungsgesetz (Bd. 3, 1, S. 122)

$$24)\qquad \frac{(c_1)_{x=0}}{(c_2)_{x=0}} = K,$$

wenn K der Vertheilungscoëfficient des Elektrolyts zwischen den beiden Lösungsmitteln bedeutet. Es ist nun (Bd. 2, S. 104)

$$25)\qquad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2},$$

also indem

$$26)\qquad D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = -m_1, \qquad D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} = -m_2$$

gesetzt wird, auch

$$27)\qquad \frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial m_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 m_2}{\partial x^2}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. 8, 600 (1902).

mit den Bedingungen

$$23_2)\qquad (m_1)_{x=\infty} = 0,\quad (m_2)_{x=\infty} = 0.$$

Das Integral für eines der m ist

$$28)\qquad m = \frac{(m)_{x=0}}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2}\, d\zeta,$$

also

$$29_1)\qquad c - (c)_{x=\infty} = \frac{(m)_{x=0}}{D\sqrt{\pi}} \int\limits_x^{\infty} d\xi \int\limits_{\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2}\, d\zeta,$$

woraus durch partielle Integration folgt

$$29_2)\qquad c - (c)_{x=\infty}$$

$$= + \frac{(m)_{x=0}}{D\sqrt{\pi}} \left[\left(\xi \int\limits_{\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2}\, d\zeta \right)_{\xi=x}^{\infty} + \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \int\limits_x^{\infty} \xi\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi \right]$$

oder

$$29_3)\qquad c - (c)_{x=\infty} = - \frac{(m)_{x=0}}{D\sqrt{\pi}} \left(x \int\limits_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2}\, d\zeta - \sqrt{Dt}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right).$$

Die Gleichung gilt für jedes der beiden Mittel und auch an der Grenzfläche, somit

$$30)\qquad \begin{cases} (c_1)_{x=0} - (c_1)_{x=\infty} = (m_1)_{x=0} \sqrt{\dfrac{t}{D_1\pi}}, \\[2ex] (c_2)_{x=0} - (c_2)_{x=\infty} = (m_2)_{x=0} \sqrt{\dfrac{t}{D_2\pi}}. \end{cases}$$

Die Herren Nernst und Riesenfeld setzen die Vertheilungsgleichung unter 24) in der Grenzfläche auch für die unendlich fernen entsprechenden Querschnitte als gültig voraus. Das ist nicht recht klar, denn da sie zugleich dort die Concentrationen als von der Zeit unabhängig ansehen, können diese eigentlich beliebig angenommen und gegen einander verändert werden, das Vertheilungsverhältniss braucht für sie gar nicht zu bestehen. Im Grunde gilt dieses Verhältniss überhaupt nur für vollendete Diffusion und durchschnittliche Concentration in jedem der Lösungsmittel. Die Annahme

$$31)\qquad \frac{(c_1)_{x=\infty}}{(c_2)_{x=\infty}} = K$$

zieht sofort die zweite Annahme nach sich, dass die Concentrationen überall, auch an der Grenzschicht, von der Zeit unabhängig sind. Es

dürften also die weiteren Auseinandersetzungen der Genannten nicht ohne Widerspruch sein. Aus 24) und 31) entnehmen sie

$$\text{32)} \qquad \frac{(c_1)_{x=0} - (c_1)_{x=\infty}}{(c_2)_{x=0} - (c_2)_{x=\infty}} = K,$$

worin schon die Unabhängigkeit von der Zeit enthalten ist, und weiter nach 30)

$$\text{33)} \qquad \frac{(m_1)_{x=0}}{(m_2)_{x=0}} = K\sqrt{\frac{D_1}{D_2}},$$

das Verhältniss der beiden übergehenden Elektrolytmengen wäre von der Zeit unabhängig. Diese Annahme machen sie übrigens von vornherein, sie ist aber, wie man sieht, nicht, wie sie meinen, durch die mitgetheilte Rechnung bestätigt. Die Gleichung 22) geht aber über in

$$\text{34)} \qquad i(z_1' - z_2')\,96540 = q\,(m_1)_{x=0}\left(1 + \frac{1}{K}\sqrt{\frac{D_2}{D_1}}\right).^{1)}$$

Wenn nun $K\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross ist, muss nach 33) das $(m_2)_{x=0}$ klein sein, das Elektrolyt geht mit der Zeit ganz in das erste Lösungsmittel über. Hierauf haben die Genannten eine Methode begründet, die Ueberführungszahlen eines Elektrolyts in einem Lösungsmittel aus Untersuchungen an einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen. Die Methode ist in einer Arbeit des Herrn Riesenfeld[2]) beschrieben und auf Jodkalium im Wasser (1) und Phenol (2) angewendet. Für diese ist in der That $K\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross (gegen 30) und ausserdem zeigt sich K als von der Concentration so gut wie unabhängig. Die Elektroden werden als

---

[1]) Uebrigens bekommt man aus den Gleichungen unter 25) unmittelbar

$$\text{35)} \qquad c - (c)_{x=\infty} = [(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}]\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2}\,d\zeta$$

Die Vergleichung mit der Formel unter 28) ergiebt

$$\text{36)} \qquad m = \frac{c - (c)_{x=\infty}}{(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}}\,m_{x=0}$$

und ferner nach den Gleichungen unter 26)

$$\text{37)} \qquad m = [(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}]\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,e^{-\frac{x^2}{\sqrt{Dt}}},$$

also

$$\text{38)} \qquad (m)_{x=0} = [(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}]\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Diese Formeln weiss ich mit den von den Herren Nernst und Riesenfeld gegebenen nicht zu vereinigen. Qualitativ aber führen sie wohl zu den gleichen Schlüssen wie die der genannten. — [2]) Ann. d. Phys. 8, 609 (1902).

in unendlicher Entfernung von der Grenzschicht befindlich angesehen, die Kathode stand im Lösungsmittel 1, nämlich Wasser. Dort beträgt also die Concentrationsabnahme in der Zeiteinheit für je 96540 Coulomb $1 - z'$. Andererseits treten in dieses Lösungsmittel $z'_2 - z'_1$ Anionen ein. Trennt man nach hinlänglich langer Elektrolyse die Kathodenlösung von dem Rest und schüttelt sie gehörig durch, so findet sich als Concentrationsabnahme $1 - z'_1 - (z'_2 - z'_1) = 1 - z'_2$. Die Analyse ergiebt dann die Grösse z'_2, also die Ueberführungszahl im zweiten Mittel, Phenol. Die Zahlen sind lehrreich, weil sie zugleich Belege für die Faraday'schen Gesetze bieten. Ausser Jodkalium wurden noch einige andere Elektrolyte untersucht. Für Jodkalium fand sich

Concentration c_1	z'_2
0,21	0,193
0,12	0,186
0,06	0,184
0,03	0,200

Dauer der Elektrolyse Stunden	z'_2
2	0,182
2,5	0,196
3	0,195
4	0,191
7	0,210

Länge der Phenolschicht cm	z'_2
3	0,193
7	0,182
11	0,188

Temperatur °C.	z'_2
13	0,200
15	0,194
20	0,188
22	0,170
24	0,199

Die Zahlen weichen von einander verhältnissmässig wenig ab. Nur von der Temperatur scheint eine gewisse Abhängigkeit zu bestehen, indem die Zahlen mit steigender Temperatur durchschnittlich fallen. Allein das stand zu erwarten (S. 629 ff.). Folgende Zusammenstellung der Ueberführungszahlen in Phenol bezieht sich auch auf einige andere Elektrolyte:

Elektrolyt	Temperatur °C.	z'
KJ	17	0,191
KBr . . .	14	0,196
KCl . . .	15,5	0,191
LiCl . . .	15	0,229

Herr Riesenfeld macht auf die Uebereinstimmung der drei ersten Zahlen aufmerksam, die in gleicher Weise auch für Wasser als Lösungsmittel sich findet. Insgesammt aber wird der Schluss gezogen, dass die dargelegte Theorie von dem Einfluss der Grenzschichten zwischen verschiedenen Lösungsmitteln zutreffend sei. Das mag man qualitativ zugestehen. Eine quantitative Prüfung hat nicht stattgefunden.

Wenn nicht die Lösungsmittel verschieden sind, sondern die Elektrolyte, oder wenn Lösungsmittel und Elektrolyte von einander ab-

weichen, so können gleichwohl die mitgetheilten Anschauungen für jedes der Elektrolyte bestehen bleiben, sofern nicht Einwirkung dieser Elektrolyte auf einander stattfindet oder an den Grenzschichten besondere elektromotorische Kräfte auftreten. Hierauf kommen wir noch zu sprechen.

Indessen bestehen eine Reihe von Untersuchungen, welche auch eine Stoffausscheidung an der Grenze zweier Elektrolyte feststellen, und zwar sowohl wenn die Elektrolyte sich nur durch ihre Concentration in der Lösung unterscheiden als auch, wenn sie aus verschiedenen Stoffen bestehen. Ich führe die Ermittelungen des Herrn Zahn [1]) an, die auf Veranlassung des Herrn F. Kohlrausch ausgeführt sind, und sich auf eine grosse Zahl von Elektrolyten erstrecken. In den meisten Fällen konnte eine solche Ausscheidung mit Sicherheit behauptet werden, wenngleich die Natur der ausgeschiedenen Stoffe nicht festgestellt wurde. So wenn über concentrirten Lösungen von $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $AlK(SO_4)_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, verdünnte (0,001 bis 0,0001 der concentrirten) Lösungen des gleichen Salzes geschichtet wurden, und der Strom von der concentrirten Lösung zur verdünnten ging, fand sich Ausscheidung über der Grenze zwischen den beiden Lösungen. Als Beispiel nehmen wir $CuSO_4$ als Elektrolyt. Die Concentration der verdünnten Lösung betrug 0,001 derjenigen der concentrirten, 120 Minuten nach Stromschluss zeigte sich flockige Ausscheidung 1 mm über der Grenze, ausserdem eine zweite solche Ausscheidung 5 mm über der Grenze, die in sich zusammenhing und 2 mm hoch war. Dabei ging der Strom (bei 40 Volt) von 3,3 Milliampère herab auf 0,1 Milliampère. Ausscheidungen wurden ferner beobachtet an der Grenze von verschiedenen Elektrolyten. So wenn $Cu(NO_3)_2$ über $Ca(NO_3)_2$ geschichtet war, ebenso für Uebereinanderschichtung von $Ba(NO_3)_2$ über $Cu(NO_3)_2$, von $Zn(NO_3)_2$ über $Ba(NO_3)_2$, von $Ca(NO_3)_2$ über $MnSO_4$ oder über $FeSO_4$, von $Ba(NO_3)_2$ über $MgCl_2$. Ausser der Ausscheidung wurde noch festgestellt, dass bei Durchgang des Stromes von der concentrirten Lösung zur weniger concentrirten über der Grenze alkalische Reaction eintrat, und wurde wahrscheinlich gemacht, dass bei umgekehrter Stromrichtung saure Reaction sich einfand. Diese Wirkung zeigte sich selbst bei Elektrolyten, die keine Ausscheidung gaben, wie an der Grenze verschieden concentrirter Lösungen von Silbernitrat $AgNO_3$.

Als Grund für diese Erscheinungen an der Grenze zweier Elektrolyte wurden mit F. Kohlrausch Nebenvorgänge geltend gemacht, bei denen das Lösungswasser mitwirkt, indem die Ueberzahl der in eines der Elektrolyte eintretenden Ionen dort mit dem Wasser Verbindungen eingeht, wie solche an den Elektroden bekannt sind. Indessen besteht

[1]) Wiedem. Ann. 48, 606 (1893)

die Schwierigkeit, dass die Ionen an der Grenze der Elektrolyte noch nicht entladen sind, geladene Ionen aber sich indifferent verhalten sollen. Wie dem zu begegnen ist, weiss ich nicht. Dass die etwaige Verschiedenheit der Wanderzahlen der Ionen in den verschiedenen Elektrolyten nicht zur Erklärung herangezogen werden kann, belegt Herr Zahn durch die Bemerkung, dass Chlorkalium keine oder nur äusserst geringe Abhängigkeit dieser Zahl von der Concentration aufweist und dass nach Art der Abhängigkeit dieser Zahl von der Concentration bei den Nitraten von Silber, Natrium und Kalium eine saure Reaction über der Grenze erwartet werden sollte, wenn der Strom sie von der concentrirten Lösung zur wenig concentrirten durchsetzt, während bei Chlorkalium und diesen Nitraten wie in allen anderen Fällen die alkalische Reaction sich geltend machte [1]).

b) Die Ionen und ihre Ladungen, Oxydation und Reduction.

Der Werth der elektrochemischen Aequivalente hängt ab von dem Moleculargewicht und der elektrochemischen Werthigkeit. Beide sind zu nehmen in demjenigen Zustande des betreffenden Ion, in dem dieses bei der Stromleitung sich befindet; sie hängen also ab von der augenblicklichen chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Ion.

In Bezug auf das Moleculargewicht ist man erheblicheren Schwierigkeiten noch nicht begegnet; es scheint, dass den elektrisch geladenen Ionen kein anderes Moleculargewicht zukommt als den elektrisch neutralen und dass auch die Umgebung des Ion auf sein Moleculargewicht keinen Einfluss ausübt. Nur muss man selbstverständlich das Ion seiner Art nach überhaupt erst kennen, z. B. ob es als Kation des Wassers $H^{\cdot}$ oder $H_2^{\cdot\cdot}$, als Anion HO' oder O'' ist. Jedenfalls hat sich das Moleculargewicht eines bestimmten Ion immer als eindeutig erwiesen, so dass jedes Ion, aus welchem Elektrolyt es auch hervorgegangen ist und unter welchen Umständen, immer das gleiche Moleculargewicht aufweist.

Anders verhält es sich mit der elektrischen Werthigkeit. Diese zeigt sich, wie schon dargethan (S. 499 ff.), zuweilen auch abhängig von der Verbindung, aus der das Ion hervorgegangen ist, so dass manche Ionen mehrere elektrische Werthigkeiten aufweisen, so Eisen, Kupfer, Quecksilber, Mangan und andere. Kupfer z. B. aus Cuprochlorid, $CuCl$, ist einwerthig, aus Cuprichlorid, $CuCl_2$, zweiwerthig. Ebenso verhält sich Quecksilber aus Mercurochlorid und Mercurichlorid. Eisen aus Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, zeigt sich dreiwerthig, aus Ferrosulfat, $FeSO_4$, zweiwerthig u. s. f. Man spricht darum von i-Ionen und o-Ionen des gleichen Stoffes, erstere sind positiv die höherwerthigen.

[1]) Ueber die Erscheinungen an Membranen, welche verschiedene Elektrolyte trennen, ist zu vergleichen Springmann in Wiedem. Ann. **51**, 140 (1894), woselbst auch Literatur. Einzelnes kommt später zur Sprache.



Die Frage der Werthigkeit hängt mit derjenigen nach der Entstehung der Ionen überhaupt zusammen. Herr Ostwald[1]) hat eine bequeme Schematisirung angegeben, die hier ihre Stelle finden mag.

a) Es spaltet sich ein elektrisch neutraler Körper in äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen.

Davon haben wir immer gesprochen; es ist der Fall der Ionisation durch Dissociation, sei es aus sich selbst heraus, wie bei den reinen Elektrolyten, sei es durch Einwirkung eines Lösungsmittels oder durch Stoss, Spannung u. s. f. Entscheidend kann dabei sein der Ionisirungsvorgang des Kation oder des Anion oder des Kation und Anion zugleich.

Unter Umständen kann dabei ein Ion die ganze Molekel sein, indem das äquivalente Ion als Elektron zurückbleibt. So wenn Metalle als Anoden dienen, können die Metallmolekeln als solche mit positiver Ladung in die Lösung gehen, weil die positiven Ladungen sehr fest an den Molekeln haften und die Lösungskraft nicht ausreicht, die Molekeln allein in die Lösung zu ziehen, während die negativen Ladungen leichter von den Molekeln freikommen (S. 466). Lässt sich auch die positive Ladung den Molekeln entziehen, so sind die Elektronen selbst Ionen, aber dieser Fall der absoluten Freiheit der Elektricitäten kommt bei der Betrachtung der Elektrolyse nicht in Frage. Hier bedeuten Ionen immer Massenmolekel oder Theile von Massenmolekeln, die mit Elektronen versehen sind, nicht Elektronen selbst.

b) Es entzieht ein neutraler Körper anderen Ionen die Ladung, die dadurch neutralisirt werden.

Als Beispiele werden angeführt; die Ersetzung von Kupfer in wässeriger Kupfersulfatlösung durch Zink bei Berührung mit Zink, von Jod durch Chlor in Jodkaliumlösung bei Berührung mit Chlor, des Goldes in Goldchloridlösung durch Wasserstoff bei Berührung mit gasförmigem Wasserstoff, des Wasserstoffs in Wasser durch Kalium, Natrium u. s. f., überhaupt des Wasserstoffs bei Auflösung von Metallen in Säuren durch Berührung der Metalle mit diesen Säuren. In allen diesen Fällen tritt die ersetzende Molekel (Zink, Chlor, Wasserstoff, Metall) als neues Ion auf, während die verdrängte (Kupfer, Kalium, Gold, Wasserstoff) elektricitätsfrei ausfällt oder abgeschieden wird, also als rein chemischer Körper auftritt.

c) Zwei neutrale Körper gehen in ein Ionenpaar über.

Chlor in Chlorwasser ist neutral, Gold als solches gleichfalls, da keines von ihnen wie überhaupt kein einfacher Körper (s. jedoch S. 501), ein Ionenpaar zu liefern im Stande ist. Löst man jedoch Gold in Chlorwasser auf, so hat man nunmehr zwei Stoffe in Lösung, von denen einer (Gold) positive Ionen geben kann, der andere (Chlor) äquivalent negative.

---

[1]) Allgem. Chem. 2, 1, 786 (1893).

Der Fall hängt offenbar mit dem unter a) zusammen, denn es bildet sich $AuCl_3$, welches dann ionisirt wird in $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ und $3\,Cl'$.

d) Die vorstehend unter a) bis c) angegebenen Vorgänge betreffen neutrale Körper.

Dieser neue Fall bezieht sich auf bereits geladene Ionen, die jedoch verschiedene Werthigkeit annehmen können und in Umsetzung mit anderen Körpern auch annehmen.

Aus Gründen des chemischen Verhaltens der Stoffe stellt man den Uebergang eines Ion zu höherer positiver und niederer negativer Werthigkeit parallel der **Oxydation**, den zu niederer positiver und höherer negativer Werthigkeit parallel der **Reduction**. Die elektrische Neutralisirung an der Kathode ist hiernach ein Reductionsvorgang, die an der Anode ein Oxydationsvorgang, indem entweder Elektricitäten abgegeben oder entgegengesetzte Elektricitäten empfangen werden.

Allgemein kann jeder Ladungs-, Valenzwechsel unmittelbar durch Aufnahme bezw. Abgabe von Elektricität geschehen oder durch Austausch von Elektricität mit anderen Ionen. Symbolisiren wir eine einwerthige Ladung positiver Elektricität durch $\oplus$, eine solche negativer durch $\ominus$, so wäre die Reduktion eines Ion X z. B.:

$$X^{\oplus}_{\oplus\oplus} + 1\,\ominus = X_{\oplus\oplus}, \text{ oder } X^{\oplus}_{\oplus\oplus} + Y_{\ominus} = X_{\oplus\oplus} + Y,$$

$$\text{oder } X^{\oplus}_{\oplus\oplus} + Y = X_{\oplus\oplus} + Y_{\oplus}$$

und Oxydation

$$X^{\oplus}_{\oplus} + 1\,\oplus = X^{\oplus}_{\oplus\oplus}, \text{ oder } X^{\oplus}_{\oplus} + Y_{\oplus} = X^{\oplus}_{\oplus\oplus} + Y, \text{ oder } X_{\ominus} + 1\,\oplus = X,$$

$$\text{oder } X_{\ominus} + Y^{\oplus}_{\oplus} = X + Y_{\oplus}.$$

Oxydation also tritt wesentlich an der Anode, Reduction an der Kathode auf. Erstere ist, wie man sagt, ein **anodischer Vorgang**, letztere ein **kathodischer Vorgang**.

In vielen Fällen sind Reduction und Oxydation durch unmittelbare Zuführung und Entziehung von Elektricität nur scheinbar und wirken thatsächlich materielle Reductions- und Oxydationsmittel dabei. Nehmen wir eine wässerige Ferrosalzlösung mit Platin als Kathode. Neben dem zweiwerthigen Fe tritt auch H am Platin auf. Dabei wird das Fe dreiwerthig und das H entladen; jenes also oxydirt, dieses reducirt, so dass wir haben [1])

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2.$$

Nehmen wir sodann eine Ferrisalzlösung, also mit dreiwerthigem Eisen, und benutzen eine mit Wasserstoff beladene Platinkathode, so wird

$$H_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}.$$

[1]) Hier und im Folgenden sind einige Beispiele aus F. Förster, Elektrochemie 1905, entnommen.



Hier tritt also Reduction des Eisens, Oxydation des Wasserstoffs ein. Für eine Ferro-Ferrisalzlösung gilt allgemeiner

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2.$$

Andererseits hätte man ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs auch

$$Fe^{\cdot\cdot} + 1\,\oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}, \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 1\,\ominus = Fe^{\cdot\cdot},$$

für das Eisen wäre also elektrisch der Erfolg der gleiche gewesen wie wenn unmittelbare Ladung oder Entladung durch die Kathode erfolgte, indem dieser positive bezw. negative Elektricität zugeführt würde, die sich auf die Eisenionen beziehen. Aehnlich kann man an der Anode, woselbst entladener Sauerstoff vorhanden ist, für eine wässerige Ferro-Ferrisalzlösung schreiben

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,HO'$$

oder auch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 1\,\oplus \longrightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

So geht in der That das Manganation MnO_4'', der mangansauren Salze, durch Oxydation in das Permanganation MnO_4', der übermangansauren Salze, über, indem ist

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2\,MnO_4' + 2\,HO',$$

dieses Ion wird also positiver, als wenn der Vorgang sich durch

$$2\,MnO_4'' + 2\,\oplus \longrightarrow 2\,MnO_4'$$

darstellte.

Oxydation und Reduction sind vielfach umkehrbar, jedoch nicht immer, so dass die Fälle besonders untersucht werden müssen. Ein Beispiel für Nichtumkehrbarkeit bildet die Reduction des Nitrobenzols. Nicht umkehrbar sind auch solche Oxydationen und Reductionen, welche durch Hinzutreten von neuen Ladungen erfolgen, wenigstens wenn die die Ladungen liefernden Stoffe, z. B. die Elektroden, nicht mit in Rücksicht gezogen werden. Man kann z. B. nicht schreiben

$$2\,MnO_4' \longrightarrow 2\,MnO_4'' + 2\,\ominus.$$

Was für die Ionen gilt, besteht gleicher Weise für die Elektroden, auch ihre Molekeln können als Ionen Werthigkeitsänderungen auf den beiden angegebenen Wegen erfahren.

Stoffe, welche auf andere Stoffe reducirend bezw. oxydirend wirken, geben an diese anderen Stoffe, welche Neigung dazu haben, Wasserstoff bezw. Sauerstoff ab oder entziehen ihnen Sauerstoff bezw. Wasserstoff, oder thun beides, so dass im letzteren Falle bei der Reduction zugleich auch eine Verarmung an Sauerstoff, bei der Oxydation zugleich eine solche an Wasserstoff eintritt. So haben wir als typische Beispiele für die drei Fälle der Reduction

$$C_5H_5N + 6\,H \longrightarrow C_5H_{10}NH,$$
$$NaNO_3 + 2\,H \longrightarrow NaNO_2 + H_2O,$$
$$C_6H_5NO_2 + 4\,H \longrightarrow C_6H_5NHOH + H_2O;$$

für die der Oxydation

$$SO_3 + O \rightarrow SO_4,$$
$$HCO_2H + O \rightarrow CO_2 + H_2O,$$
$$HSO_3 + O \rightarrow SO_4 + H.$$

Durch Oxydation können Kationen in Anionen übergehen; es müssen dann selbstverständlich dabei andere Kationen entstehen, die zusammen mit den neuen Anionen so viele positive Valenzen geben als die ursprünglichen Kationen darstellten. Ein solcher Vorgang wäre

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,O + 5\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4'' + 10\,H^{\cdot}.$$

Nicht immer brauchen Oxydationen und Reductionen auch die Werthigkeit zu ändern, so giebt die Oxydation von SO_3'' das gleichfalls zweiwerthige SO_4''

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4''.$$

Ebenso die von BrO' das gleichwerthige BrO_3'. Manchmal entsteht dabei auch aus einer Aneinanderlagerung von Molekeln eine unmittelbare Bindung zu einer komplexen Molekel, so im Falle

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2\,HO',$$

der einer Polymerisation der Ionen ähnlich sieht, jedoch einer solchen doch nicht gleicht, denn eine Polymerisation ergäbe:

$$2\,S_2O_3'' \rightarrow (S_2O_3'')_2.$$

Aber allgemein gilt die Regel: Welche Umlagerungen auch die elektrischen Valenzen erfahren mögen, ihre Summe bleibt unverändert, wenn nicht neue Valenzen hinzutreten. Letzteres könnte durch die Elektroden geschehen. Berücksichtigt man auch diese, so kann der Vorbehalt fortfallen. Alsdann lautet die Regel, dass bei allen Oxydationen und Reductionen die Summe der Valenzen erhalten bleibt. So fielen in diese Regel auch Vorgänge nach Art von

$$HSO_3' + 6\,H^{\cdot} + 1\,\ominus \rightarrow HS' + 3\,H_2O,$$
$$2\,HO' + 2\,H^{\cdot} + 2\,\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + O + H_2O.$$

Reduction und Oxydation können stufenweise vor sich gehen. So wird Salpetersäure, HNO_3, stufenweise reducirt zu HNO_2, $(HNO)_2$, H_2NOH, H_3N, also bis zu Ammoniak. Sodann Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, zu C_6H_5NO, C_6H_5NHHO, $C_6H_5NH_2$, also bis zu Anilin. Liessen sich diese Vorgänge umkehren, was nicht der Fall ist, so böten sie ein Beispiel für stufenweise Oxydation des Ammoniaks bis zur Salpetersäure, des Anilins bis zum Nitrobenzol. Eine Verbindung stufenweiser Oxydation mit Reduction bietet der Uebergang von Aethylalkohol bis Kohlensäure im Process der Jodoform-(CHJ_3)gewinnung, das Schema ist

$$C_2H_6O + 3 J_2 + HOJ \longrightarrow C_2HJ_3 + H_2O + O + 4 HJ,$$
$$C_2HJ_3 + H_2O + O \longrightarrow CHJ_3 + HCOOH,$$
$$HCOOH + HOJ \longrightarrow CO_2 + H_2O + HJ.$$

Im Uebrigen hängen diese Vorgänge von sehr vielen Nebenumständen ab, insbesondere von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Elektroden, von der Stromdichte, der Temperatur u. s. f.

Eine der wichtigsten Wirkungen der Elektroden dabei ist die katalytische, also ohne dass sie selbst an Masse oder Beschaffenheit verlieren. „So wird an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher zu Anilin reducirt als an Platinkathoden, an welchen der Strom nur bis zu Phenylhydroxylamin reducirt.“ Ferner geschieht die oben erwähnte Reduction von Salpetersäure zu Ammoniak besonders leicht an Kupferkathoden. „Chlorsaure Salze unterliegen im Allgemeinen nicht der elektrolytischen Reduction, fallen ihr aber an Eisenkathoden sehr stark anheim, während angesäuerte Chloratlösungen an Zink leichter als an Cadmium und an diesem leichter als an Platin reducirbar sind.“

Als Beispiel für die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Art des Katalysators und zugleich von der Temperatur gebe ich eine Tabelle über die Reduction der Schwefelsäure durch Wasserstoff bezw. die Oxydation des Wasserstoffs durch Schwefelsäure nach der Formel

$$H_2SO_4 + H_2 \longrightarrow SO_2 + 2 H_2O.$$

Die Zahlen stellen Milligramm SO_2, die durch Reduction in einer Stunde entstehen, dar. Sie rühren von Herrn J. Milbauer[1]) her.

(Siehe Tabelle S. 824.)

Kaum brauche ich auf die so ausserordentliche Verschiedenheit der Beträge nach Art des Katalysators und die so bedeutende Abhängigkeit von der Temperatur aufmerksam zu machen. Uebrigens wurden die Katalysatoren theils als Metalle, theils als Sulfate oder Chloride angewendet.

Die elektrolytische Reducirbarkeit an den Elektroden geht vielfach mit der rein chemischen an den gleichen Metallen parallel. Gleiche Verhältnisse herrschen an der Anode hinsichtlich der Oxydation. Palladium und platinirtes Platin beschleunigen die Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure ($C_2H_2O_4 + O \longrightarrow 2 CO_2 + H_2O$) gegenüber glattem Platin oder Iridium, ebenso beschleunigt Bleisuperoxyd die Oxydation von Jodsäure zu Ueberjodsäure gegenüber glattem Platin. Folgende Zusammenstellung (S. 825) einiger Daten ist dem S. 820 angeführten Werke von F. Förster (S. 451) entnommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 649 (1907).

Temperatur °C.	Milligramme SO_2 in der Stunde											
	ohne Katalysator	mit Katalysator										
		Hg	Pt	Se	Mo	Ir	Cu	Ti	W	Fe	V	Ce
15	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	—	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	12,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
105	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	16,0	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—
123	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
125	—	60,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	5,3	78,0	24,9	—	—	—	3,0	—	—	3,5 ?	3,0	6,3
150	—	—	—	—	—	—	8,2	—	—	—	—	10,4
160	12,8	—	54,0	32,2	8,0 ?	15,0	—	—	12,0 ?	—	—	16,8
174	19,6	164,4	—	53,2	—	—	19,4	—	—	18,0	18,0	34,3
188	46,0	—	142,0 ?	—	15,6	38,7	—	—	—	—	—	51,0 ?
190	—	—	—	—	—	—	—	10,9	—	32,2	—	—
195	—	—	—	—	—	52,8	—	—	—	—	—	—
199	—	—	181,0	121,8	—	—	—	—	—	—	—	—
200	—	—	—	127,2	—	—	—	14,9	—	—	—	—
204	—	—	—	—	—	—	—	67,5	47,6	—	—	—
205	—	—	—	147,0	—	—	60,0	—	—	—	—	—
206	79,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
208	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84,7
210	—	—	—	—	36,0	—	72,0	26,4	—	—	—	—
213	95,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
219	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75,1	—	—
222	—	—	—	—	—	—	—	—	117,6	—	—	—
223	—	—	—	—	59,4	—	—	—	—	77,0	—	—
224	—	—	—	—	—	—	40,0	—	—	—	85,9	—
240	—	—	.	—	—	—	254,0	—	—	—	—	—

Anode	1 n-HCO_2Na in 2 n-KHO-Lösung, Stromdichte = 0,033 Amp./qcm		2 n-$K_2C_2O_4$ in 1 n-KHO-Lösung, Stromdichte = 0,033 Amp./qcm		1 n — KNO_3 in 1 n — KHO-Lösung, Stromdichte = 0,02 Amp./qcm	
	Oxydation Proc.	Klemmsp. in Volt	Oxydation Proc.	Klemmsp. in Volt	Oxydation Proc.	Klemmsp. in Volt
Platin, glatt	95	2,8 —2,9	87—98	3,10—3,15	10,8	2,53—2,61
Iridium . .	86	2,6 —2,8	88	2,62—2,64	97	2,60—2,69
Palladium .	97	1,95—2,1	0	2,3 —2,5	96	2,30—2,34
Nickel . . .	45	1,97—2,07	—	—	4	2,22—2,24
Eisen . . .	18	1,99—2,05	0	2,2	4	2,32—2,39

Auf die Bedeutung der Zahlen in der dritten, fünften und siebenten Spalte komme ich später zu sprechen. Aus den Zahlen in den anderen Spalten aber erhellt, wie verschieden die verschiedenen Materialien der Anode auf die Oxydation wirken und wie sehr zugleich alles von dem zu oxydirenden Stoffe abhängt. Auch die Art der Oxydation bestimmt sich durch die Beschaffenheit der Anode. So kann das Anion SO_3'' zum Sulfation, SO_4'', oder zum Dithionation, S_2O_6'', oxydirt werden nach den Reactionsformeln

$$SO_3'' + O \longrightarrow SO_4'' \quad \text{oder} \quad 2\,SO_3'' + O + H_2O \longrightarrow S_2O_6'' + 2\,HO'.$$

In welchem Verhältniss diese beiden neuen Ionen auftreten, hängt aber ab von der Behandlung der betreffenden Anode (platinirtes Platin).

Vieles ändert sich auch im Verlaufe der Elektrolyse, sowohl durch Nebenvorgänge als auch durch Einwirkung auf die Elektroden.

Ein anderes Beispiel bietet die Reduction der Salpetersäure zu Hydroxylamin und Ammoniak. So war nach Herrn Tafel bei Reduction der Salpetersäure in 50 proc. Schwefelsäure unter Anwendung einer Stromdichte von 0,24 Amp. auf 1 qcm:

Kathode	Hydroxylamin Proc.	Ammoniak Proc.
Blei, blank	26,8	57,6
„ amalgamirt	69,7	19,9
Kupfer, blank	11,5	76,8
„ schwammig . .	1,5	93,8
Zink, blank	45,8	38,3

Auch hier also starke Abhängigkeit für jedes der beiden Reductionsproducte von der Art und der Beschaffenheit der betreffenden Elektrode, Kathode.

Auf Reduction wirkt Temperatursteigerung wesentlich erhöhend. Auf die Oxydation je nach den Umständen gleichfalls erhöhend oder

erniedrigend. Ersteres tritt z. B. ein bei der Oxydation der Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung, die mit wachsender Temperatur wächst, letzteres bei derjenigen des Pyridins, sodann von Carbonaten und Sulfaten an Platinanoden.

Die Oxydationsvorgänge, also die Vorgänge, bei denen von den die Oxydation bewirkenden Agentien leicht positive Ladungen abgegeben oder negative aufgenommen werden, theilt Herr Ostwald [1]) in folgende Gruppen ein.

1. Indifferente Stoffe gehen in Anionen über. So wenn Metalle mit Chlor sich zu Chloriden umsetzen, die dann dissociirt werden nach dem Schema

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2 \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Cl',$$

oder wenn Halogene sich verdrängen, nach dem Schema

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2 \longrightarrow 2\,(K^{\cdot} + Cl') + J_2.$$

In beiden Fällen ist das Chlor zum Anion geworden, hat also negative Ladung aufgenommen, im ersten Falle unbekannter Herkunft, im zweiten könnte man sagen, vom Jod, dem gegenüber es als Oxydationsmittel auftritt.

2. Positive Körper gehen in indifferente Stoffe über, also Kationen. geben ihre Ladung an andere Stoffe ab. Metalle, die aus ihren Salzen durch andere „leichter oxydirbare" verdrängt werden, gehören hierher, Beispiele hierfür sind schon bei mehreren Gelegenheiten angeführt worden (S. 574). Die positive Ladung geht in diesen Fällen auf das verdrängende Metall über. Herr Ostwald rechnet hierzu auch Fälle, in denen durch die Wirkung der positiven Ladung eine negative zum Verschwinden gebracht wird und meint, dass für diesen Vorgang Beispiele allerdings nicht vorhanden seien. Construiren könne man sich den Fall

$$2\,Au^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,J' \longrightarrow 2\,Au + 3\,J_2,$$

wenn Goldtrijodid in Gold und Jodgas zerfiele. Vorgänge an den Elektroden sind also ausgeschlossen.

3. Negative Körper vermehren ihre negative Ladung, entweder unter gleichzeitiger Schaffung entsprechender positiver Ionen bezw. positiver Ladung auf Ionen, oder unter Vernichtung bezw. entsprechender Verminderung von negativen Ladungen auf Ionen. Ferricyankalium und Kaliumpermanganat werden als Beispiele angeführt. Bei ersterem geht das dreiwerthige Ion $FeCN_6'''$ in das vierwerthige $FeCN_6''''$ über, bei letzterem das einwerthige MnO_4' in das zweiwerthige MnO_4'' der Manganate.

4. Positive Körper vermindern ihre Ladung. Beispiele sind Ferrisalze, welche unter Uebergang der positiv dreiwerthigen Ferriionen in

[1]) Allgem. Chem. 2, 1, 891 (1903).



(positiv) zweiwerthige Ferroionen oxydirend wirken, ebenso Cupri-, Mercuri- und andere Salze von Metallen, welche in verschiedener Werthigkeit auftreten können.

5. Alle obigen Fälle in Zusammensetzung oder unter Beteiligung indifferenter Körper. Hierher gehören die Oxydationen durch Sauerstoffsäuren des Chlors, des Mangans, durch Salpetersäure und ähnliche; die Vorgänge sind zusammengesetzt. Als Beispiel dient die Oxydationswirkung der Chlorsäure, $HClO_3$, deren Ionen $H^{\cdot}$ und ClO_3' sind. „Indem das Ion ClO_3' in das Chlorion Cl' übergeht, werden drei indifferente Sauerstoffatome verfügbar, die ihrerseits durch Einwirkung auf das Wasser nach der Formel $3\,O + 3\,H_2O = 6\,HO'$ sechs negative Hydroxylionen bilden können, wenn gleichzeitig ebenso viele positive Ionen (z. B. durch Auflösung eines Metalls) entstehen.“

Ganz entsprechend sind selbstverständlich die Reductionsvorgänge einzutheilen, bei denen von den die Reduction bewirkenden Agentien leicht negative Ladungen abgegeben oder positive aufgenommen werden.

1. Indifferente Stoffe bilden positive Ionen. Als Beispiel können die Ionen dienen, welche von löslichen Anoden ausgesandt werden.

2. Negative Ionen gehen in indifferenten Zustand über; z. B.

$$Cl' + HJ = HCl + J'.$$

3. Positive Ionen vermehren ihre Ladung. Ein Beispiel ist bereits angeführt

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,HO'.$$

4. Negative Ionen vermindern ihre Ladung

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2\,MnO_4' + 2\,HO'.$$

5. Zusammengesetzte Vorgänge, insbesondere unter Mitwirkung des Wassers, so in den auf einander folgenden Reactionen

$$H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + SO_3'' + H_2O \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + SO_4'' + H_2,$$

und das H_2 kann bei gegebener Gelegenheit in $2\,H^{\cdot}$ übergehen.

Nicht selten finden Oxydation und Reduction gleichzeitig statt. Beispiele entnehme ich einer Abhandlung des Herrn W. Bray[1]), der bei Halogenwasserstoffen und Säuren Primär- und Folgereactionen untersucht hat:

$$HClO + J' = JO' + Cl' + H^{\cdot},$$
$$JO' + J' + 2\,H^{\cdot} = J_2 + H_2O,$$
$$CrO_7'' + 9\,J' + 14\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,J_3' + 7\,H_2O,$$
$$MnO_4' + 5\,J' + 8\,H^{\cdot} = 5\,J + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O,$$
$$HClO_2 + 2\,NO_2' = 2\,NO_3' + Cl' + H^{\cdot}$$

u. s. f. Aber die Bedingungen für derartige Reactionen scheinen recht verwickelt zu sein und ihre Sicherheit dürfte zum Theil wohl auch nicht unangefochten bleiben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 463, 569, 731 (1906).

Oxydation und Reduction treten in den meisten Fällen ein, sobald Gelegenheit dazu geboten ist. Es besteht im Allgemeinen die Neigung bei den Ionen, ihre Valenz zu erniedrigen. Umgekehrt tritt die Valenzerhöhung nur unter besonderen Umständen ein. Beides ist verständlich; denn zur weiteren Ladung eines Körpers gehört um so mehr Energie, je höher geladen der betreffende Körper schon ist, dagegen es zur Entladung nur der Anwesenheit die Entladung aufnehmender Stoffe bedarf. So ionisirt sich Wasser nicht in $H_2^{\cdot\cdot}$ und O'', sondern in $H^{\cdot}$ und HO', ferner Na_3PO_4 in Wasser, nicht in $Na_3^{\cdot\cdot\cdot}$ und PO_4''' oder in $3\,Na^{\cdot}$ und PO_4''', sondern in $3\,Na^{\cdot}$, HPO_4'' und HO', sodann H_2S in Wasser in $H^{\cdot}$ und HS', nicht in $H_2^{\cdot\cdot}$ und S''. Man hat weiter $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,J' = Fe^{\cdot\cdot} + 2\,J' + J$ als natürlichen Vorgang, ebenso den Uebergang von MnO_4'' in MnO_4' und zahlreiche andere Fälle. Ionen zu hoher Werthigkeit sind nicht recht beständig. Das sechswerthige Chromion reagirt mit Wasser unter Bildung von Chromsäure und Wasserstoff: $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \longrightarrow H_2CrO_4 + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow CrO_3 + H_2O + 6\,H^{\cdot}$, das vierwerthige Blei giebt ebenfalls mit Wasser Bleisuperoxyd und vier Wasserstoffionen: $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^{\cdot}$.

Mit der Neigung der Ionen, ihre Werthigkeit herabzusetzen, steht in Verbindung, dass Basen oft geringere Säurigkeit, Säuren geringere Basicität zeigen, als nach ihrer Zusammensetzung zu erwarten wäre. So wirken Harnstoff, $CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, und Hydrazin, $\begin{matrix}NH_2\\ |\\ NH_2\end{matrix}$, statt zweisäurig nur einsäurig. Phosphorsäure, $PO(HO)_3$, die dreibasisch sein sollte, wirkt in wässeriger Lösung mit Vorliebe ein- oder zweibasisch. Es geben darum auch Oxyde vielfach nicht die Basen, die sie bilden sollten. Neben Wismuthoxyd, Bi_2O_3, besteht die einsäurige Base $BiO(HO)$, statt der dreisäurigen $Bi(HO)_3$, die freilich auch vorhanden ist, aber nicht so bestimmte Salze giebt wie jene einwerthige Base. Dem Urantrioxyd, UO_3, das sechswerthig ist, entspricht nur die zweisäurige Base $UO_2(HO)_2$, statt der sechswerthigen $U(HO)_6$. Hierzu bemerkt noch Herr Ostwald: „Und immer wiederholt sich die Beobachtung, dass diese Erscheinungen nur in wässerigen Lösungen, in denen wir allerdings vorwiegend die Stoffe beobachten, auftreten; die nicht dissociirten festen Stoffe zeigen ganz andere Verhältnisse.“ Es sei aber darauf hingewiesen, dass UO_3, mit Salpetersäure erwärmt, gleichfalls $UO_2(HO)_2$ giebt.

Im Uebrigen hängt alles ab von der Art der Stoffe. Namentlich einen Gegensatz zu einander bilden die anorganischen und die organischen Säuren. Bei jenen gelingt wesentlich nur die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms durch Dissociation, die des zweiten und dritten erfolgt nur „äusserst unvollkommen und schwach“, bei diesen fehlen die Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten Wasserstoffatom fast völlig, trotz vielfach viel schwächerer Dissociirung im Wasser. So spaltet sich die Fumarsäure in wässeriger Lösung nach dem Schema:

$$\begin{matrix} \text{HCCOOH} \\ \| \\ \text{HOOCCH} \end{matrix} \rightarrow \left(\begin{matrix} \text{HCCOOH} \\ \| \\ \text{HCCOO} \end{matrix}\right)' + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \left(\begin{matrix} \text{HCCOO} \\ \| \\ \text{HCCOO} \end{matrix}\right)'' + 2\,\text{H}^{\cdot}$$

und ebenso die ihr isomere Maleïnsäure:

$$\begin{matrix} \text{HCCOOH} \\ \| \\ \text{HCCOOH} \end{matrix} \rightarrow \left(\begin{matrix} \text{HCCOOH} \\ \| \\ \text{HCCOO} \end{matrix}\right)' + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \left(\begin{matrix} \text{HCCOO} \\ \| \\ \text{HCCOO} \end{matrix}\right)'' + 2\,\text{H}^{\cdot}$$

Diese Beobachtung führte Herrn Ostwald zu der Annahme, dass es sich bei Ionen nicht allein um die Höhe der Ladung handelt, sondern auch um den Ort dieser Ladung auf ihnen. Als solcher Ort wird derjenige angenommen, „an welchem die Spaltung der elektrolytischen Molekel in die beiden Ionen erfolgt ist. An den Anionen befindet sich demnach die Ladung dort, wo in der nicht dissociirten Molekel der Wasserstoff ist; Kationen enthalten sie am Orte des Hydroxyls." Ob eine derartige Localisirung nach Abspaltung der Ionen von einander erhalten bleiben kann, scheint mir sehr zweifelhaft. In der Molekel aber führt die Annahme zu der Folgerung, dass auch weitere Wasserstoffatome sich abspalten können, wenn nur der Abstand zwischen den betreffenden Atomen hinlänglich gross ist. Die Basicität der betreffenden Säuren wird sich also nach diesem Abstande richten.

Die beiden oben angeführten isomeren Säuren bieten ein Beispiel hierfür; in der Fumarsäure stehen die Säurewasserstoffatome in ihr selbst und in ihrem ersten Anion weiter aus einander als in der Maleïnsäure und deren erstem Anion, jene wird dementsprechend auch stärker weiter dissociirt als diese (vergl. übrigens S. 792).

Wir kommen auf diese Verhältnisse noch zurück, wenn von der Polarisation zu sprechen ist.

c) Energie bei der Elektrolyse, Peltierwärme.

Wir wenden uns nunmehr zu der Betrachtung des Energieverbrauches bei der Elektrolyse. Die Stromenergie als solche stellt sich naturgemäss immer in gleicher Weise dar, nämlich als Product der Stromstärke und der äusseren den Elektroden zugeführten elektromotorischen Kraft (Bd. 3, 1, S. 194). Wie sie aber in der elektrolytischen Zelle sich wiederfindet, hängt ganz von dem Gange der Erscheinung ab. Wir trennen den Theil, der nur in isotropen metallischen Leitern ohne äussere Arbeit als Wärme erscheint (Joulewärme) von demjenigen ab, der zu sonstigen Arbeiten Verwendung findet und beziehen alles auf ein Coulomb als Elektricitätseinheit. i sei die Stromstärke in der Zelle in Ampère, A die thatsächliche Potentialdifferenz in Volt an den Elektroden, Q die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge in Grammcalorien, L die übrige Arbeitsleistung ebenfalls in Grammcalorien. Wir haben dann für jede Zeiteinheit:

$$96\,540\, i A = J L + J Q. \tag{1}$$

Ist $L = 0$, so verhält sich die elektrolytische Zelle wie ein Metall, die zugeführte Stromenergie erscheint in ihr ganz als Joulewärme. Die Zelle muss so eingerichtet sein, dass alle chemischen und sonstigen Vorgänge in ihr und an den Elektroden sich hinsichtlich der Energie compensiren, so dass dem Energieverlust immer ein gleich grosser Energiegewinn gegenüber steht. Beispiele dafür sind nach Jahn schon in Bd. 3, 1, S. 337 angeführt. Es handelte sich dabei namentlich um Elektrolysirung von wässerigen Salzlösungen (Kupfersulfat, Zinksulfat, Antimonchlorid) zwischen Elektroden aus dem Metall der Salze (Kupfer, Zink, Antimon). Ist M das Metall, so wird z. B. MSO_4 zerlegt in $M^{\cdot}$ und SO_4'', $M^{\cdot}$ entladet sich und schlägt sich an der Kathode nieder, SO_4'' verbindet sich nach Entladung mit dem Metall M der Anode zu MSO_4. Der Zersetzung entspricht eine gleiche Verbindung, dem Niederschlagen ein Ablösen. Es geschieht also im Wesentlichen nichts weiter in der Zelle, als dass die Kathode ständig wächst, die Anode in gleicher Weise ständig kleiner wird. Da auch die Elektroden gleich sind und von derselben Flüssigkeit umspült werden, fehlen hier auch thermoelektrische Kräfte.

Wir sehen von letzteren auch noch fernerhin ab, ebenso von allen anderen etwaigen Arbeiten ausser solchen, die Elektrolyse selbst bedeuten und die wie Arbeit, die zur Zersetzung des Elektrolyts dient, betrachtet werden dürfen, wenn auch die Producte nur an den Elektroden erscheinen. In diesen Fällen wird also JL als Zersetzungsarbeit erscheinen, L als Zersetzungswärme. Absolut sollte dann L der Bildungswärme des Elektrolyts aus den Zersetzungsproducten gleich sein. Dieses ist von vielen Forschern als sehr oft zutreffend nachgewiesen worden. Hier genügt es, die exacten Untersuchungen Jahns[1]) mitzutheilen. Die Bildungswärmen sind nach J. Thomsen[2]) angegeben, die Zersetzungswärmen aus den beobachteten Werthen von i, A und Q nach der Formel:

$$L = \frac{96\,540\, i A - JQ}{J} \tag{2}$$

berechnet. Jahn verwendet auch die Formel 1) selbst, indem er für L die Thomsenschen Zahlen positiv einsetzt und wie in anderen Fällen $\frac{1}{J}$ berechnet. Benutzt wurden wieder wässerige Lösungen von Kupfersulfat und Zinksulfat, ferner Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und verdünnte Lösung von Natronlauge. Die Anode war in allen Fällen unlösliches Platin. Bei der Zersetzung des Wassers und der Lauge bestand auch die Kathode aus Platin, bei derjenigen der beiden Sulfate war die Kathode Kupfer bezw. Zink. In allen Fällen also fand Abscheidung der Ionen an den Elektroden statt, ohne Aenderung dieser Elektroden selbst. Nebenvorgänge waren so gut wie ausgeschlossen,

[1]) Wiedem. Ann. 25, 525 (1885). — [2]) Thermochemische Untersuchungen.



ebenso thermische Einflüsse, da für gleichmässige Temperaturvertheilung gesorgt wurde. Nebenstehend sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Versuche dauerten immer eine Stunde.

Die Zahlen der letzten Spalte sind einander fast gleich und geben im Mittel 0,2390, wodurch man zu der bekannten Zahl für das Arbeitsäquivalent der Wärme gelangt. Zu den Angaben unter L sei bemerkt, dass als absolute molekulare Verbindungswärmen angenommen sind:

Kupfersulfat = 55 960 g-Cal.
Zinksulfat = 106 090 "
Wasser = 68 357 "

Berechnete Jahn umgekehrt aus seinen Versuchen nach der Formel 2) die Verbindungswärmen der Elektrolyte, so erhielt er absolut:

Kupfersulfat = 57 430 g-Cal.
Zinksulfat = 106 020 "
Wasser = 68 420 "

Zahlen, die mit den Thomsenschen recht gut übereinstimmen.

Treten bei der Elektrolyse Reactionen ein, wodurch an Stelle des eigentlich zersetzten Elektrolyts ein anderes Elektrolyt zersetzt erscheint, so bezieht sich die Zersetzungswärme eben auf dieses andere Elektrolyt. So zersetzt sich zwar NaHO zwischen Platinelektroden in Na˙ und HO′, aber, wie schon hervorgehoben, geht Na nach der Entladung mit dem Wasser wieder in NaHO über, so dass an der Kathode thatsächlich H abgeschieden wird. Der Verlauf ist also, als wenn Wasser zersetzt würde. Dem-

Lösung	i	A	iA	Zersetzte Menge in g	Q	L	$\frac{Q+L}{3600}$	$\frac{Q+L}{3600 \times iA} = \frac{10^{11}}{981,1}\frac{1}{J}$
2,7968 g $CuSO_4$ + 200 H_2O	0,048 359	1,4362	0,271 08	0,057 120 Cu	181,49	50,59	0,064 467	0,2378
2,7465 " " + 200 "	0,047 282	1,4356	0,264 39	0,055 848 "	178,23	49,47	0,063 250	0,2392
4,9650 " " + 100 "	0,085 233	1,4360	0,481 21	0,010 070 "	322,20	89,19	0,114 27	0,2375
4,6983 " " + 100 "	0,080 547	1,4375	0,454 31	0,095 139 "	304,88	84,27	0,108 10	0,2379
1,6153 " $ZnSO_4$ + 200 "	0,035 846	1,4353	0,203 37	0,043 480 Zn	104,82	71,10	0,048 867	0,2403
1,6344 " " + 200 "	0,036 839	1,4350	0,208 11	0,044 683 "	106,06	73,14	0,049 778	0,2392
1,9639 " " + 200 "	0,044 621	1,4348	0,250 59	0,054 122 "	127,44	88,50	0,059 984	0,2394
2,3406 " " + 200 "	0,053 119	1,4348	0,298 10	0,064 282 "	151,89	105,35	0,071 455	0,2397
2,0837 " H_2O + Spur H_2SO_4	0,037 830	1,4340	0,213 03	0,012 700 H_2O	135,21	48,35	0,050 988	0,2393
1,4045 " " + " Na_2SO_4	0,025 668	1,4332	0,143 74	0,008 619 "	91,14	32,80	0,034 471	0,2395

entsprechend fand Jahn auch die moleculare Zersetzungswärme bei dieser Elektrolyse im Mittel aus zwei Versuchen zu 68470, was mit der oben mitgetheilten Zahl für Wasser auffallend genau übereinstimmt. Nahm er dagegen als Kathode statt Platin Quecksilber, welches das abgeschiedene Natrium occludirt, so dass es nicht mit dem Wasser sich zur Lauge umsetzen kann, und (wenn auch mit Hg amalgamirt) als solches abgeschieden wird, so fand sich als Zersetzungswärme die viel höhere Zahl 104300. Schwefelsäure zersetzt sich in $H^{\cdot}$ und HSO_4', letzteres setzt sich mit Wasser in H_2SO_4 und HO um. Die Zersetzung erscheint also wie die von Wasser. Und hier ist es nicht von Belang, ob als Kathode Platin oder Quecksilber dient. Darum fand Jahn auch mit beiden Kathodenarten die gleiche Zersetzungswärme, nämlich die für Wasser.

Ich lasse eine Reihe von Zahlen folgen, die späteren [1]) Ermittelungen des genannten Forschers entstammen. i bedeutet die Stromstärke in Ampère, A die Potentialdifferenz in Volt an den Elektroden der Zersetzungszelle, $\alpha = 0{,}2362$ das thermische Aequivalent der elektrischen Energie, 1 Ampère × 1 Volt, $\alpha i A$ also die Stromarbeit in Calorien, Q die beobachtete Wärmemenge der Zersetzungszelle bei Durchgang des Stromes i während einer Stunde, $\overline{Q} = \alpha i A - Q$ den Energieverlust des Stromes, in Wärme ausgedrückt, in Folge der elektrolytischen Vorgänge in der Zelle, endlich $\overline{Q'} = \overline{Q}\,\frac{0{,}05363}{i}$ den auf Elektrolyse einer Milligrammmolekel in der Ampèrestunde (S. 806) bezogenen Wärmeverlust. Die Temperatur war 0° C., die Wärmeeinheit ist eine Grammcalorie.

(Siehe Tabelle auf S. 833.)

Für Wasser beträgt die auf ein Milligramm-Aequivalent bezogene Zersetzungs- bezw. Verbindungswärme absolut 68,40. Man sieht, dass in der That dieser Zahl die für Schwefelsäure, auch wenn die Kathode aus Quecksilber besteht, gleichkommt. Ebenso die für Natronlauge, wenn die Kathode Platin ist. Dagegen ist der Wärmeverlust des Stromes, wenn bei Natronlauge die Kathode aus Quecksilber besteht, bei Weitem grösser als für die Zersetzung des Wassers. Und daraus wird eben geschlossen, dass in diesem Falle mindestens ein sehr grosser Teil des Natriums abgeschieden bleibt, indem er sich in dem Quecksilber auflöst. Da übrigens die Bildungswärme der Natronlauge nach Thomsen auf Milligrammmolekel bezogen 111,85 beträgt, wird sie von dem Wärmeverlust mit 104,29 nur um 7,56 Calorien überschritten. Also muss der abgeschieden bleibende Teil des Natriums recht beträchtlich sein; er liesse sich angeben, wenn die Auflösungswärme des Natriums in Quecksilber bekannt wäre.

---

[1]) Wiedem. Ann. 63, 44 (1897).



Normallösung von H_2SO_4
Anode plat. Platin, Kathode Quecksilber.

	i	iA	$\alpha i A$	Q	$\overline{Q} = \alpha i A - Q$	$\overline{Q}' = \overline{Q}\frac{0,05363}{i}$
	0,003 373 9	0,101 94	86,86	43,90	42,78	67,83
	0,053 631	0,166 46	141,55	73,12	68,43	68,26
Mittel:	0,028 502	0,139 20	114,20	58,51	55,60	68,05

Normallösung von NaHO
1. Anode plat. Platin, Kathode plat. Platin.

	i	iA	$\alpha i A$	Q	$\overline{Q}$	$\overline{Q}'$
	0,015 905	0,047 327	40,24	19,87	20,37	68,52
	0,015 257	0,044 142	37,53	18,01	19,52	68,44
Mittel:	0,015 581	0,045 732	38,88	18,94	19,94	68,48

2. Anode plat. Platin, Kathode Quecksilber.

	i	iA	$\alpha i A$	Q	$\overline{Q}$	$\overline{Q}'$
	0,018 259	0,058 762	49,97	14,89	38,08	102,77
	0,025 230	0,084 784	72,09	22,18	49,91	105,82
Mittel:	0,021 744	0,071 773	61,03	18,54	44,00	104,29

Auf Verhältnisse, wie die eben für Natronlauge geschilderten, hat schon Herr Arrhenius[1]) hingewiesen. Es hatte sich um die Frage gehandelt — da man bei der Elektrolyse von Alkalisalzen Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden auftreten sieht —, ob durch Gegenwart von Elektrolyten Wasser die Neigung bekommt, in seine Ionen zu zerfallen —, oder ob die Zersetzung des Wassers nur eine secundäre Erscheinung in der geschilderten Weise ist. Die Herren Le Blanc[2]) und Noyes[3]) hatten geglaubt, das erstere annehmen zu sollen, also primäre Zersetzung. Herr Arrhenius, um die Frage zu entscheiden, untersuchte die Elektrolyse von Sulfaten der Alkalimetalle, sowie von Nitraten und Acetaten mit Quecksilber als Kathode. Nachdem er festgestellt hatte, dass bei Schwefelsäure als Elektrolyt die Entwickelung des Wasserstoffs an der Kathode augenblicklich nach Schluss des Stromes eintritt, und zwar in grossen Blasen und selbst bei ganz geringen Stromstärken (0,006 Amp.), fand er, dass, wenn die genannten Alkalien als Elektrolyte angewendet wurden, nach Einsetzen der Elektrolyse erst einige Zeit verging, ehe eine schwache Wasserstoffentwickelung sich zeigte und noch erheblich längere Zeit, bevor diese Entwickelung reichlich wurde. Die Zwischenzeit nahm Herr Arrhenius als Zeit der Abscheidung des Alkalimetalles und Auflösung in der Kathode an. Und als Beweis für das Vorhandensein des Metalles in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 815 (1893). — [2]) Ibid. 8, 1314 (1891). — [3]) Ibid. 9, 614 (1892).

der Kathode führt er an, dass nach Schluss des Stromes, wenn ein Platindraht in das Quecksilber getaucht wurde, an ihm Wasserstoffblasen aufstiegen und er zum Theil amalgamirt wurde. Im Einzelnen fand Herr Arrhenius, dass die zur Entstehung der Wasserstoffbläschen nöthige Zeit um so grösser war, je niedriger die Temperatur an der Kathode sich zeigte. Ferner, dass diese Zeit mit der Concentration des Elektrolyts anwuchs, endlich, dass der Betrag dieser Zeit abnahm von den Kalium- durch die Lithium- zu den Natriumsalzen. „Es scheint mir", sagt der genannte Forscher, „nach diesen Versuchen unmöglich, die primäre Ausscheidung der Alkalimetalle zu bezweifeln. Es wird Metallamalgam gebildet, obgleich dasselbe nach Oeffnung des Stromes Wasserstoff abscheidet." Das also wird durch die calorimetrischen Untersuchungen von Jahn bestätigt. Herr Arrhenius aber sagt zur Erklärung der nachträglichen Wasserstoffausscheidung: „das durch die primäre Elektrolyse gebildete Kaliumamalgam zersetzt das Wasser der Lösung, ziemlich unabhängig von der Elektrolyse, nach den Gesetzen, welche für gewöhnliche Reactionsgeschwindigkeiten gelten". So findet er denn auch, dass eine Platinspitze, nach Schluss des Stromes in das Quecksilber getaucht, sich mit Gasbläschen bedeckt. Ausserdem zeigt sie, wie gesagt, auf ihrer Oberfläche Amalgam. Die Versuche Jahn's über die Zersetzungswärme sprechen, wie gesagt, durchaus für diese Auffassung des Herrn Arrhenius, die übrigens die ältere ist. Berechnungen des Letztgenannten zur weiteren Stütze dieser Auffassung, werden später mitgetheilt werden.

Wir gehen nun zu anderen complicirteren Fällen der Energieberechnung über, indem wir uns weiter den experimentellen Ermittelungen Jahn's[1]) anschliessen. Es wird die Zersetzung von ameisensaurem Natrium in Wasser zwischen Platinelektroden untersucht.

Die Ionen sind $Na^{\cdot}$ und HCO_2'. Letzteres Ion setzt sich mit Wasser um zu Ameisensäure und Sauerstoff. Die so entstehende Ameisensäure aber verbrennt, und zwar vollständig, wie Jahn sich überzeugt hat, mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser nach den Reactionen:

$$2\,HCO_2 + H_2O = 2\,H_2CO_2 + O, \quad H_2CO_2 + O = CO_2 + H_2O.$$

Da ferner das Natrium an der Kathode mit Wasser sich zu Natronlauge umsetzt und Wasserstoff frei wird, so sind die thatsächlichen Verhältnisse so, als wenn Wasser zersetzt und ausserdem Ameisensäure durch den anodisch abgeschiedenen Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrannt würde. Das Ganze ist also eine Hydrolyse in Verbindung mit einer Verbrennung und mit einer Zersetzung des Wassers. Nun zerfällt das Salz in seine beiden Bestandtheile und die beiden Bestandtheile zersetzen das Wasser und verbinden sich mit den beiden Bestandtheilen des Wassers zur Säure und zur Base. Wollten wir das

[1]) Wiedem. Ann. 37, 408 (1889).



Salz wieder haben, so müssten die Säure und die Base sich neutralisiren, wobei wieder Wasser entsteht. Die Hydrolysirungswärme ist die Umkehrung der Neutralisationswärme. Die Neutralisationswärme ist aber hier gleich der Bildungswärme des Wassers (Bd. 3, 1, S. 140) und dieser steht die Zersetzungswärme des Wassers bei der Bildung der Säure und Base gegenüber. Ausser der Joulewärme kommt also in Folge Hydrolyse die Zersetzungswärme des Wassers, dann aber die Verbrennungswärme der Ameisensäure in Betracht. Bezeichnen wir die einzelnen Wärmen positiv genommen mit Q, L_1, L_2, so wäre hiernach:

$$L_2 = Q + L_1 - \alpha i A - \lambda.$$

λ bedeutet eine Correction wegen Lösungswärme von Kohlensäure, die in der Lösung verbleibt. In drei Elektrolysen fand Jahn bei Stromstärken zwischen 0,53 und 0,67 Amp. und bei Potentialdifferenzen zwischen 2,83 und 3,28 Volt folgende Zahlen:

$L_2 = 773{,}52 + 391{,}14 - 800{,}00 - 3{,}95 = 360{,}71$ Grammcalorien
$L_2 = 758{,}47 + 377{,}26 - 783{,}82 - 3{,}32 = 348{,}59$ "
$L_2 = 791{,}24 + 391{,}18 - 819{,}88 - 3{,}71 = 358{,}83$ "

Die erste Zahl ist also die thatsächlich in der Zelle entwickelte Wärmemenge; die zweite der Wärmewerth der zersetzten Wassermenge (102,92 mg, 99,272 mg, 102,94 mg); die dritte absolut der Wärmewerth der Stromenergie; die vierte die Lösungswärme der in der Lösung verbliebenen Kohlensäure (29,5 mg, 24,8 mg, 27,7 mg). Im Mittel ergeben sich hiernach für die Verbrennungswärme einer Milligrammmolekel Ameisensäure in wässeriger Lösung 62,87 Grammcalorien. Die aus unmittelbaren Untersuchungen für diese Verbrennungswärme der flüssigen Ameisensäure von vielen Forschern ermittelten Zahlen schwanken in weiten Grenzen zwischen 96 und 59 Grammcalorien. Aus den unmittelbaren Bestimmungen Thomsen's durch Verbrennung der Ameisensäure mittelst unterchloriger Säure, ergaben sich 62 Grammcalorien, mit welcher Zahl die von Jahn ermittelte auffallend übereinstimmt.

Entsprechende Versuche hat Jahn auch für essigsaures Natrium, $NaC_2H_3O_2$, angestellt. Das Anion setzt sich mit dem Wasser um zu Essigsäure und diese wieder verbrennt mit Sauerstoff theilweise zu Aethan, Kohlensäure und Wasser nach der Formel:

$$2\,C_2H_4O_2 + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O,$$

theilweise unmittelbar zu Kohlensäure und Wasser nach der Formel:

$$C_2H_4O_2 + O_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Bedeutet m das Moleculargewicht der Essigsäure, a die Gewichtsmenge, welche nach der ersten Reaction verbrennt, b diejenige, die nach der zweiten Reaction verbrennt und sind x, y die entsprechenden Verbrennungswärmen, bezeichnet endlich $\frac{z}{2}$ die Verbrennungswärme eines

halben Moleculargewichts des Aethans, so muss man haben, wenn wieder L_1 die Zersetzungswärme des Wassers feststellt:

$$\frac{ax}{m} + \frac{by}{m} = Q + L_1 - \alpha i A,$$

$$x - y = \frac{z}{2},$$

letztere Gleichung wegen der beiden Reactionsgleichungen. Die Elektrolyse ergab den Werth von a, b, Q, L, $\alpha i A$, die Verbrennungswärme z des Aethans ist nach Thomsen zu 370,44 Grammcalorien für eine Milligrammmolekel angenommen. Die beiden Gleichungen gestatten also x und y zu berechnen. Es ergab sich im Mittel aus vielen Versuchen für eine Milligrammmolekel $x = 23{,}59$; $y = 208{,}81$ Grammcalorien. Unmittelbare Bestimmungen von anderen Forschern hatten für y den der letzteren Zahl sehr naheliegenden Betrag von 210,5 festgestellt.

Noch verwickelter sind die Vorgänge bei der Elektrolyse von propionsaurem Natrium, $NaC_3H_5O_2$. Die Verbrennung der secundär gebildeten Propionsäure geschieht zu Butan, Kohlensäure und Wasser, sowie zu Aethylen, Kohlensäure und Wasser und ausserdem auch unmittelbar zu Kohlensäure und Wasser. Dazu kommt, dass anscheinend erst complexe Molekeln gebildet werden, die dann zerfallen oder auch selbst mit Sauerstoff verbrennen.

Ein letztes sehr instructives Beispiel bietet die Elektrolyse des oxalsauren Kaliums, KC_2HO_4. Es entsteht an der Anode Oxalsäure, die mit Sauerstoff ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Entwiche alle Kohlensäure, so wäre nichts zu bemerken. Aber ein Theil bleibt in der Lösung und bildet mit dem aus dem kathodisch abgeschiedenen Kalium und dem Wasser entstandenen Kaliumhydroxyd zum Theil Kaliumbicarbonat, ($KHCO_3$), zum Theil neutrales Carbonat, (K_2CO_3). Es sind also die beiden Wärmen bei diesen Bildungen, die Neutralisationswärmen, gleichfalls zu berücksichtigen. Ist a der Antheil der Kohlensäure an der Bildung des $KHCO_3$, b derjenige an der Bildung des K_2CO_3, bedeuten also $a\frac{39{,}03}{43{,}9}K$, $b\frac{78{,}06}{43{,}9}K$ (K die ganze abgeschiedene Kaliummenge) die Antheile des Kaliums, und bezeichnet c die ganze in der Lösung befindliche Kohlensäuremenge, so hat man

$$a + b = c,$$

$$a + 2b = \frac{43{,}9}{39{,}03}K,$$

letzteres nach den Faradayschen Gesetzen. Aus diesen beiden Gleichungen erhält man zunächst a und b.

Weiter ist zu beachten, dass für das ursprüngliche Natriumoxalat die Carbonate sich gebildet haben, nämlich an Stelle der Neu-

tralisation von KHO und $C_2H_4O_2$ zum Natriumoxalat die Neutralisation von KHO und CO_2 getreten ist, während zugleich eine gewisse Menge CO_2 entwichen ist. Also liegen hier die Verhältnisse so, als wenn Natriumoxalat durch Hydrolyse und Verbrennung zerfallen wäre, die Carbonate und ein Theil (der entwichenen) Kohlensäure sich gebildet hätten und die eigentliche Elektrolyse das Wasser betroffen hätte. Es seien nun die Moleculargewichte der beiden Carbonate, des Kaliumoxalats und der Kohlensäure m_a, m_b, m_c, m_K, die auf Molekeln bezogenen Neutralisationswärmen mit KOH: der Kohlensäure zu den beiden Carbonaten und der Oxalsäure zum Kaliumoxalat q_a, q_b, q_c, die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure q_K, so hat man, indem wieder L_2 die Verbrennungswärme der Oxalsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser bedeutet, und c die Menge verbrannter Oxalsäure, K die entwichene Kohlensäure angiebt:

$$L_2 = Q + L_1 - \alpha i A - \frac{a q_a}{m_a} - \frac{b q_b}{m_b} + \frac{c q_c}{m_c} + \frac{K q_K}{m_K}.$$

Die molecularen Neutralisationswärmen für Milligrammmolekel sind angenommen zu

$$q_a = 20{,}184, \quad q_b = 11{,}016, \quad q_c = 28{,}28,$$

ausserdem ist

$$q_K = 5{,}88,$$

alles in Grammcalorien. Drei Versuche ergaben, bei 0° C., bei Stromstärken zwischen 0,33 und 0,37 Ampère und bei Potentialdifferenzen zwischen 3,6 und 3,9 Volt:

I	II	III
$a + b = 241{,}1$ mg	$a + b = 237{,}00$ mg	$a + b = 235{,}2$ mg
$a + 2b = 255{,}55 \frac{43{,}9}{39{,}03}$ mg	$a + 2b = 255{,}70 \frac{43{,}9}{39{,}03}$ mg	$a + 2b = 253{,}10 \frac{43{,}9}{39{,}03}$ mg
$a = 194{,}76$ mg	$a = 186{,}4$ mg	$a = 185{,}73$ mg
$b = 46{,}34$ "	$b = 50{,}6$ "	$b = 49{,}47$ "
$c = 293{,}92$ "	$c = 294{,}09$ "	$c = 291{,}10$ "
$K = 46{,}3$ "	$K = 50{,}6$ "	$K = 49{,}5$ "
$\frac{a q_a}{m_a} = 48{,}87$	$\frac{a q_a}{m_a} = 46{,}67$	$\frac{a q_a}{m_a} = 46{,}61$
$\frac{b q_b}{m_b} = 21{,}31$	$\frac{b q_b}{m_b} = 23{,}27$	$\frac{b q_b}{m_b} = 22{,}75$
$\frac{c q_c}{m_c} = 92{,}58$	$\frac{c q_c}{m_c} = 92{,}58$	$\frac{c q_c}{m_c} = 91{,}69$
$\frac{K q_K}{m_K} = 6{,}20$	$\frac{K q_K}{m_K} = 6{,}78$	$\frac{K q_K}{m_K} = 6{,}63$
$Q = 571{,}80$	$Q = 559{,}16$	$Q = 535{,}01$
$\frac{1}{J} i A = 579{,}31$	$\frac{1}{J} i A = 568{,}50$	$\frac{1}{J} i A = 543{,}73$
$L_1 = 223{,}45$	$L_1 = 223{,}56$	$L_1 = 221{,}28$

Damit bekommt man auf Milligrammmolekel bezogen in Grammcalorien:

$L_2 = 74{,}70$ | $L_2 = 74{,}46$ | $L_2 = 74{,}49$

im Mittel 74,55 als Verbrennungswärme zu gelöster Kohlensäure und Wasser. Zu Folge der Verbrennungsformel, die hier lautet:

$$H_2C_2O_4 + O = 2\,CO_2 + H_2O,$$

haben wir deshalb für die Verbrennungswärme zu gasförmiger (freier) Kohlensäure und Wasser $74{,}55 - 2 \times 5{,}88 = 62{,}79$. Thomsen's unmittelbare Untersuchungen ergaben 62, abermals in Uebereinstimmung mit der obigen Zahl.

Es war schon lange bekannt, dass, auch abgesehen von Nebenvorgängen, in Zersetzungszellen noch besondere Wärmen absorbirt oder entwickelt werden. Ich führe auch hierfür vor Allem die Untersuchungen Jahn's an.

Die Joulewärme Q kann immer dargestellt werden durch

$$Q = \alpha i^2 w, \tag{3}$$

welche Vorgänge auch in der Zersetzungszelle, überhaupt in dem Stromkreise stattfinden mögen. Gleich

$$Q = \alpha i A \tag{4}$$

ist sie nur, wenn in dieser Zelle, im Stromkreise, gar keine Vorgänge erfolgen. Nun sei eine Stromquelle gegeben und in ihrem Stromkreis eine Zersetzungszelle. Letztere denken wir uns so geartet, dass alle Vorgänge, welche Energieänderungen herbeizuführen vermögen, nur an den Elektroden dieser Zelle stattfinden. Das hängt in gewissen Fällen von diesen Elektroden selbst ab. Elektroden, an denen dann keine solche Vorgänge erfolgen, nennen wir unpolarisirbare, im Gegensatz zu polarisirbaren, an denen solche Vorgänge vorhanden sind. Unpolarisirbar sind z. B. Kupferelektroden in Kupfersulfatlösung, Zinkelektroden in Zinksulfatlösung, überhaupt Metalle des Salzes, welches das Elektrolyt bildet und die in der Lösung unter dem Einfluss der Ionen sich nur vergrössern oder verkleinern können.

Wir versehen die Zelle zuerst mit unpolarisirbaren Elektroden und dann mit polarisirbaren und messen in beiden Fällen die im Stromkreis entwickelte Wärme. Die beobachtete Wärmeänderung muss dann ein Maass für die Energie der Vorgänge in der Zersetzungszelle geben. Es genügt schon, eine der Elektroden zu ändern, die Anode, wie von Jahn geschehen. Sei im ersten Versuche die Wärme, welche die Stromquelle selbst in der Zeiteinheit entwickelt Q_0, die Stromintensität in Ampère i, der Widerstand der Stromquelle W, der des übrigen Stromkreises einschliesslich der Zersetzungszelle w, die elektromotorische Kraft der Batterie E, die Potentialdifferenz zwischen den Stellen, an

denen der übrige Stromkreis von der Batterie abgeht A, so haben wir:

$$5)\qquad iW + iw = E, \quad iw = A,$$

$$6)\qquad Q = \alpha i A, \quad \overline{Q} = Q_0 + \alpha i A.$$

$\overline{Q}$ bedeutet die im ganzen Stromkreis in der Zeiteinheit entwickelte Wärme. Jahn bezieht alles auf Stromeinheit und nimmt für diese 0,01 Amp. Alsdann haben wir bei dieser Stromeinheit:

$$7)\qquad (Q) = \frac{\alpha i A}{i}\,0{,}01, \quad (\overline{Q}) = \frac{Q_0 + \alpha i A}{i}\,0{,}01.$$

Im zweiten Versuche benutzen wir die gleichen Grössen mit Accenten. Durch die Vertauschung der unpolarisirbaren Anode der Zelle gegen eine polarisirbare soll keine Widerstandsänderung herbeigeführt sein, ebenso sollen Potentialdifferenz A und elektromotorische Kraft E der Stromquelle an sich keine Beeinflussung erfahren haben. Erweist sich nunmehr i' verschieden von i, so müssen in den Gleichungen unter 5) E und A jedenfalls durch andere Grössen ersetzt werden. Diese nennen wir $E - p$ und $A - p$ und haben

$$8)\qquad i'W + i'w = E - p, \quad i'w = A - p.$$

p bedeutet eine Spannung, die in Folge der Ersetzung der unpolarisirbaren Elektrode durch die polarisirbare in den Stromkreis eingeführt ist und mit der wir uns später zu beschäftigen haben. Sodann bekommen wir noch

$$9)\qquad Q' = \alpha i'^2 w = \alpha \frac{i'^2}{i^2} i^2 w = \alpha \frac{i'^2}{i^2} i A = \frac{i'^2}{i^2} Q,$$

die letzteren Beziehungen wegen der Gleichungen unter 5) und 6). Es wird aber auf 0,01 Amp. bezogen

$$10)\qquad (Q') = \alpha \frac{i'^2}{i^2} \frac{i}{i'} A\,0{,}01, \quad (\overline{Q}') = \frac{Q_0' + \frac{i'^2}{i^2} \alpha i A}{i'}\,0{,}01.$$

Und die Zersetzungsarbeit des Stromes von 0,01 Amp. in der Zeiteinheit ergiebt sich in Calorien gemessen aus:

$$11)\qquad (L) = (\overline{Q}) - (\overline{Q}') = \left(\frac{Q_0 + \alpha i A}{i} - \frac{Q_0' + \alpha i A \frac{i'^2}{i^2}}{i'}\right) 0{,}01.$$

Jahn[1]) hat alle in dieser Gleichung vertretenen Grössen einzeln gemessen, und zwar während die Zelle auf 0° C. und dann während sie auf 40° C. temperirt war, indess die Batterie sich in einem Eis-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 399 (1895); 26, 385 (1898). Die Zahlen sind der zweiten Arbeit entnommen.

calorimeter von 0° C. befand. Die benutzte Stromquelle war eine Batterie von vier modificirten Elementen nach Warren de la Rue:

$$Zn,\ Zn\,Cl_2\,aq \mid Ag_2\,Cl_2,\ Ag,$$

deren jedes eine elektromotorische Kraft von $E = (1{,}0136 - 0{,}000\,194\,\tau)$ Volt, wo τ die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, aufwies. Die Modificirung bestand in der Ersetzung des Zinkchlorids durch Zinkkaliumchlorid. Das Elektrolyt der Zersetzungszelle enthielt immer ein halbes chemisches Moleculargewicht des betreffenden wasserfreien Salzes in einem Liter Wasser gelöst. Die Dauer der Versuche betrug stets eine Stunde. Die Grösse α, das Wärmeäquivalent der Stromenergie, Volt × Ampère (= 1 Watt) ist mit

$$\alpha = 0{,}2362$$

angenommen.

Ich habe nur die Schlussergebnisse mitzutheilen.

Kupfersulfat

i'	$(\overline{Q})$	$(\overline{Q}')$	(L)
0° C.			
0,008 912	36,12	22,62	13,50
0,008 938	36,12	22,75	13,37
0,011 817	36,12	22,95	13,07
0,014 392	36,12	22,82	13,30
40° C.			
0,009 356	36,12	23,89	12,23
0,009 529	36,12	23,82	12,30
0,013 660	36,12	24,34	11,78
0,013 827	36,12	24,05	12,07

Zinksulfat

i'	$(\overline{Q})$	$(\overline{Q}')$	(L)
0° C.			
0,004 742	36,78	14,44	22,34
0,004 832	36,78	14,53	22,25
0,006 146	36,53	14,34	22,21
0,006 109	36,53	14,67	21,86
0,006 133	36,15	13,75	22,40
0,006 124	36,15	13,62	22,53
40° C.			
0,005 646	36,78	16,06	20,72
0,005 497	36,78	15,76	21,02
0,007 254	36,53	15,51	21,02
0,007 330	36,53	15,46	21,07
0,007 203	36,15	14,99	21,16
0,007 207	36,15	14,86	21,29

Cadmiumsulfat

i'	$(\overline{Q})$	$(\overline{Q}')$	(L)
0° C.			
0,006 244	36,33	16,62	19,71
0,006 284	36,33	16,42	19,91
40° C.			
0,006 527	36,33	17,77	18,56
0,006 847	36,33	17,76	18,57

Kupfernitrat

i'	$(\overline{Q})$	$(\overline{Q}')$	(L)
0° C.			
0,009 010	36,25	22,74	13,51
0,009 098	36,25	22,80	13,45
0,013 255	36,18	23,13	13,05
0,013 678	36,18	22,97	13,21
0,010 860	36,18	22,94	13,24
40° C.			
0,009 797	36,25	24,19	12,06
0,009 798	36,25	24,00	12,25
0,015 287	36,18	24,03	12,15
0,015 867	36,18	24,20	11,98

Im Durchschnitt fallen die Zahlen für (L) mit steigender Stromstärke der Zersetzung. Lässt man dieses mit Jahn ausser Acht, so erhält man als Mittelwerthe für 1 Ampèrestunde:

	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$Cu(NO_3)_2$
L 0°	1333	2226	1981	1330
L 40°	1209	2105	1857	1211

(L) nimmt also mit steigender Temperatur ab, und es ist

$$(L) = 1333\,(1 - 0{,}0023\,\tau), \qquad 2226\,(1 - 0{,}0014\,\tau),$$
$$(L) = 1981\,(1 - 0{,}0016\,\tau), \qquad 1330\,(1 - 0022\,\tau).$$

Um auf die Wärme zu gelangen, die in der Zelle zur Zersetzung eines Aequivalents in der Stunde erforderlich ist, hätte man die Zahlen für (L) mit 0,05363 zu multipliciren, falls man sich auf Milligrammmolekeln bezieht. So bekommt man

$CuSO_4$	$Q_\tau = 71{,}48\,(1 - 0{,}0023\,\tau)$
$ZnSO_4$	$Q_\tau = 119{,}37\,(1 - 0{,}0014\,\tau)$
$CdSO_4$	$Q_\tau = 106{,}23\,(1 - 0{,}0016\,\tau)$
$Cu(NO_3)_2$	$Q_\tau = 71{,}32\,(1 - 0{,}0022\,\tau)$

und für 20° C.:

	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$Cu(NO_3)_2$	$Ag_2(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
$\overline{Q}_{20} =$	68,16	116,13	102,90	68,13	47,30	89,15

Die beiden letzten Zahlen sind ebenfalls von Jahn ermittelt.

Unmittelbare Bestimmungen von Thomsen nun ergaben für die Bildungswärmen dieser Salze bei etwa gleicher Temperatur:

$Q =$ 56,00 106,09 89,88 52,41 16,78 68,07

Der Wärmeverlust der Batterie ist hiernach grösser als zur Zersetzung der Salze selbst erforderlich wäre, und zwar um die Beträge:

$\varDelta =$ 12,16 10,04 13,02 15,72 30,52 21,08

Also muss in der Zersetzungszelle noch in anderer Weise Wärme absorbirt worden sein, als durch die Zersetzung des Elektrolyts.

Bei der ganz homogenen Beschaffenheit des Elektrolyts ist anzunehmen, dass diese Wärme an den Elektroden localisirt ist. Zu ihrer Ermittelung bieten sich nun zwei Wege, der erste lehrt ihren ganzen Betrag kennen, der zweite als Summe zweier Theile je einen Theil an einer der beiden Elektroden.

Wir haben, um den ersten Weg zu beschreiten, wenn $\overline{Q}$ den gesammten Wärmeverlust der Batterie bedeutet, Q_e die Zersetzungswärme, Q die Joulewärme auf Zeiteinheit bezogen:

$$\overline{Q} = Q_e + \varDelta - Q$$

und da ferner nach den Gleichungen unter 5) bis 9) sein muss

$$\overline{Q} = -Q + \alpha i p,$$

so wird

$$\alpha i p = Q_e + \Delta, \quad \Delta = \alpha i p - Q_e. \tag{12}$$

Die Grösse p ist die elektromotorische Kraft der Polarisation der Elektroden, von der später zu sprechen sein wird. Sie lässt sich als Contactkraft zwischen den Elektroden bezw. den an den Elektroden haftenden Ionen und dem Elektrolyt bestimmen. Jahn[1]) hat sie für die oben genannten Zusammensetzungen ermittelt. Die Temperatur war 0°, und 34° C., die Concentration eine Molekel auf 200 ccm Wasser (wie wohl anzunehmen ist). Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Elektrolyt	p in Volt		$p_0 - p_{34}$	$\frac{p_0 - p_{34}}{34}$	p_{20}
	0°	34°			
$CuSO_4$	1,660	1,546	0,114	0,003 35	1,593
$ZnSO_4$	2,715	2,614	0,101	0,002 97	2,655
$CdSO_4$	2,364	—	—	0,003 20?	2,300?
$Cu(NO_3)_2$	1,636	1,526	0,110	0,003 24	1,572
$Ag_2(NO_3)_2$	1,220	1,165	0,055	0,001 62	1,188
$Pb(NO_3)_2$	2,143	2,061	0,082	0,002 41	1,105
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	2,043	1,979	0,064	0,001 88	2,005
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	2,624	—	—	—	—
H_2SO_4	2,388	—	—	—	—
Na_2SO_4	3,130	—	—	—	—
K_2SO_4	3,118	—	—	—	—

Da in den obigen Angaben die Secunde, hier die Stunde Zeiteinheit ist, haben wir die Werthe für p_{20} zu multipliciren mit 0,2362 $\times$ 0,053 63 $\times$ 3600 = 45,594, um die Stundenwärmen in Grammcalorien bei Zersetzung von je ein Milligrammäquivalent zu erhalten. Man bekommt so

$$\alpha i p = 72{,}63;\ 121{,}05;\ 104{,}87;\ 71{,}67;\ 54{,}17;\ 96{,}43;\ 91{,}41.$$

Die Zahlen sollten mit den entsprechenden, für die $\overline{Q}_{20}$ gegebenen übereinstimmen, sie sind sämmtlich grösser als die letzteren. Gleichwohl kann die Abweichung angesichts der so bedeutenden Schwierigkeiten der Untersuchung nicht als erheblich bezeichnet werden. Es ist auch möglich, dass es sich bei den beobachteten Wärmeverlusten doch auch noch um andere Wärmen handelte als bloss Zersetzungswärmen und an den Elektroden localisirten Wärmen. Jahn giebt für die $\alpha i p$ noch eine Vergleichung mit unmittelbar bestimmten Wärmen $\overline{Q}$, die von Favre herrühren. Da er dabei $p = p_{0^0}$ setzt, sollten letztere Wärmen gleichfalls für 0° gelten. Ich füge noch die von ihm selbst für diese Temperatur 0° ermittelten, oben zusammengestellten hinzu:

[1]) Wiedem. Ann. 28, 498 (1886).

Elektrolyt	$\alpha i p_0^0$		$\overline{Q}_0^0$
	Jahn	Favre	
$CuSO_4$	76,51	76,06	71,48
$ZnSO_4$	125,14	132,98	119,37
$CdSO_4$	108,96	108,94	106,23
$Cu(NO_3)_2$	75,41	75,54	71,32
$Ag_2(NO_3)_2$	56,23	—	—
$Pb(NO_3)_2$	98,78	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	94,17	—	—
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	69,65	—	—
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	120,95	—	—
H_2SO_4	110,07	109,48	—
Na_2SO_4	144,27	—	—
K_2SO_4	143,72	—	—

Auch nach den Versuchen von Favre, die gleichfalls calorimetrisch ausgeführt sind, haben Jahn's Beobachtungen für den Wärmeverlust zu kleine Werthe ergeben. Also wäre der Grund der Abweichung von den aus der Polarisation berechneten wohl nicht in besonderen Nebenvorgängen zu suchen. Es besteht aber kein Anlass, die letzten Ermittelungen Jahn's zu beanstanden.

Der zweite Weg bietet sich aus der Ueberlegung, dass an der Grenze der Elektroden und des Elektrolyts Peltiereffecte auftreten müssen, sobald der Strom die Zersetzungszelle durchfliesst. Wenn beide Elektroden aus demselben Metall bestehen, muss, da nur eine, und zwar dieselbe Flüssigkeit beide umspült, dieser Effect an beiden gleich und entgegengerichtet sein. Es wird also eine besondere Peltierwärme nicht zum Vorschein kommen. Das war auch nicht, wie wir sahen, der Fall bei den Versuchen mit den unpolarisirbaren Elektroden. Bestehen jedoch, wie in den zweiten Versuchen, die Elektroden aus von einander verschiedenen Metallen, so kann der Peltiereffect an der einen Elektrode den an der anderen überwiegen, und dann ist der gemessene Wärmeverlust der Batterie zu einem Theil Zersetzungswärme, zum anderen aber Peltiereffect. Jahn hat auch hierüber Berechnungen angestellt. Er bestimmte[1]) den Peltiereffect für den Uebergang des Stromes zwischen der betreffenden Lösung und der Elektrode, die immer aus dem Metall der Lösung bestand, unmittelbar. Dabei war die Elektrode bald Anode, bald Kathode und sie befand sich mit einem Theil

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 415 (1895). Die früheren Bestimmungen [Wiedem. Ann. 34, 769 (1888)] hat Jahn selbst als unrichtig bezeichnet, weil die Strömungen innerhalb der Lösung nicht ausgeschlossen waren, die sich bei der großen Dauer der Versuche bemerkbar machen müssen.

der Zersetzungszelle in einem Calorimeter. Da die Joulewärme nicht umkehrbar ist, hat man für die ganze Wärmeentwickelung, je nachdem diese Elektrode Kathode oder Anode ist

$$Q_K = x \alpha i^2 w t - \Pi i t, \tag{13}$$

$$Q_A = x \alpha i^2 w t + \Pi i t, \tag{14}$$

woselbst x den Antheil der Joulewärme bedeutet, die in dem betreffenden, die Elektrode enthaltenden Theil der Zelle entstand und Π den Peltiereffect für Stromeinheit und Zeiteinheit. Die Gleichungen geben

$$\Pi = \frac{Q_A - Q_K}{2 i t} \tag{15}$$

und auf einen Strom, der ein Milligrammäquivalent in der Stunde zersetzt, bezogen

$$\Pi' = \frac{Q_A - Q_K}{2 i}\, 0{,}053\,63 \text{ g-Calorien.} \tag{16}$$

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

i	Q_A	Q_K	Π' absolut	
		Kupfer in Kupfersulfat		
0,014 109	88,81	75,60	9,86	
0,017 357	145,30	139,36	9,31	9,37
0,024 464	229,35	221,18	8,93	
		Zink in Zinksulfat		
0,024 126	212,25	203,46	9,75	9,34
0,024 520	221,34	213,13	8,92	
		Cadmium in Cadmiumsulfat		
0,024 252	219,11	212,11	7,72	7,61
0,024 077	222,28	215,43	7,50	

Die Zahlen gelten für 0° C.

Man kann zur Kenntniss der Grössen Π' noch auf anderem Wege gelangen. Es ist nämlich nach Gleichung 35_2), S. 361 vom Bd. 3, 1 dieses Werkes als entwickelte Wärme gerechnet

$$\Pi' = - i \alpha \vartheta \frac{\partial A}{\partial \vartheta} t. \tag{17}$$

Hierin bedeutet aber $\vartheta \frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ die thermoelektrische Potentialdifferenz an der Contactstelle der betreffenden beiden Stoffe. Aus den Versuchen der Herren Bouty und Gockel theilt Jahn die Werthe mit:

	$\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$	Mittel in Volt
Kupfer | Kupfersulfat	0,000 754 (Gockel)	0,000 756
„ „	0,000 757 (Bouty)	
Zink | Zinksulfat	0,000 760 (Gockel)	0,000 763
„ „	0,000 766 (Bouty)	
Cadmium | Cadmiumsulfat	0,000 658 (Bouty)	0,000 658

Hiernach wäre für $\vartheta = 273$ absolut für diese Combinationen

$$\Pi'_0 = 9{,}38;\ 9{,}47;\ 8{,}17.$$

Die Zahlen für die beiden ersten Combinationen stimmen sehr auffallend mit den von Jahn ermittelten überein, die für die letzte Combination ist berechnet freilich grösser als gefunden. Gleichwohl berechtigt diese Gegenüberstellung zu der Annahme, dass der Clausius-Thomsonsche Satz auch für die thermoelektrische Kraft zwischen Metallen und ihren Salzen gültig ist. Man kann aber mit Hülfe der Gleichung 17) die Π' auch für beliebige Temperaturen ableiten. So erhält man für 20° C.

Kupfer | Kupfersulfat	an Kathode	$\Pi'_K = -10{,}07$
Zink | Zinksulfat	„ „	$\Pi'_K = -10{,}17$
Cadmium | Cadmiumsulfat	„ „	$\Pi'_K = -\ 8{,}77$
Kupfer | Kupfernitrat	„ „	$\Pi'_K = -10{,}07$
Silber | Silbernitrat	„ „	$\Pi'_K = +\ 2{,}35$
Blei | Bleinitrat	„ „	$\Pi'_K = -\ 2{,}43$

Das wären also die an der Kathode entwickelten umkehrbaren Wärmen, positiv, wenn Erwärmung der Kathode erfolgt, negativ bei Abkühlung der Kathode. Aus den Zahlenwerthen für Δ ergäben sich dann für die an der Anode entwickelten umkehrbaren Wärmen bei gleicher Temperatur 20° C.

Platin | Kupfersulfat	an Anode	$\Pi'_A = +22{,}23$
Platin | Zinksulfat	„ „	$\Pi'_A = +20{,}21$
Platin | Cadmiumsulfat	„ „	$\Pi'_A = +21{,}79$
Platin | Kupfernitrat	„ „	$\Pi'_A = +25{,}79$
Platin | Silbernitrat	„ „	$\Pi'_A = +28{,}17$
Platin | Bleinitrat	„ „	$\Pi'_A = +23{,}51$

Jahn macht darauf aufmerksam, dass die so ermittelten Peltierwärmen an der Anode nicht erheblich von einander verschieden sind. Alle stellen eine Erwärmung der Platinanoden dar.

Nachträglich seien noch die von Herrn Gockel[1]) ausgeführten Bestimmungen genauer mitgetheilt, weil sie unter Benutzung von Untersuchungen des Herrn Braun gleichfalls zur Vergleichung der in elektrolytischen Zellen verbrauchten Wärmen dienen. Sie erstreckten sich also, wie bemerkt, auf die Grösse $\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ an der Berührungsstelle von Metallen mit Lösungen ihres Salzes. Die Temperatur, für die sie gelten, ist 15° C., als Stelle gilt die Kathode, als Stromrichtung, die von der Lösung zum Metall. Die Grammcalorien für Milligrammäquivalente in der Stunde ergeben sich nach Multiplication mit $0{,}2362 \times 3600 \times 288 \times 0{,}05363 = 13133$. Ac steht für $(C_2H_3O_2)$. Die Lösungen enthielten eine halbe Molekel in einem Liter Wasser:

Metall | Salz ←	$\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ Volt	$\Pi'_{15^0\,C.}$	q	ε	$\varepsilon - q$
Cu | $CuSO_4$ . . .	+ 0,000 754	— 9,90	56	38 bis 18	— 38 bis — 18
Zn | $ZnSO_4$	+ 0,000 760	— 9,98	106	88 bis 58	— 48 bis — 18
Cu | $CuAc_2$	+ 0,000 660	— 8,67	50,3	—	—
Pb | $PbAc_2$	+ 0,000 176	— 2,31	65,8	—	—
Zn | $ZnAc_2$	+ 0,000 693	— 9,10	101	—	—
Cd | $CdAc_2$	+ 0,000 503	— 6,61	86	—	—
Zn | $ZnCl_2$	+ 0,000 562	— 7,38	112,5	97,5	— 15,0
Cd | $CdCl_2$	+ 0,000 562	— 7,38	96,3	79,5	— 16,8
Zn | $ZnBr_2$	+ 0,000 675	— 8,87	91,0	83,5	— 7,5
Cd | $CdBr_2$	+ 0,000 632	— 8,30	71,44	69,0	— 2,4
Zn | ZnJ_2	+ 0,000 602	— 7,91	60,60	59,0	— 1,6
Cd | CdJ_2	+ 0,000 594	— 7,8	—	4,7	—

In allen Fällen kühlt sich bei der angegebenen Stromrichtung die Kathode ab. Die vierte Spalte enthält unter q die Bildungs- bezw. Zersetzungswärme des betreffenden Salzes nach J. Thomsen's Bestimmungen, die fünfte die Stromwärme ε, welche bei einer solchen Zersetzung verbraucht wurde nach den Untersuchungen des Herrn Braun, die wir noch zu discutiren haben werden, die letzte endlich die Differenz $\varepsilon - q$. Man sieht, dass diese Differenz bald grösser ist als Π', bald kleiner, so dass die Abweichung zwischen der Zersetzungswärme q und dem in der Zelle zu erwartenden Wärmeverbrauch nicht vollständig durch den Peltiereffect zu erklären sein würde.

Entsprechende Versuche und Berechnungen hat Herr Gockel auch für Zusammenstellungen von obigen Combinationen ausgeführt, die als Elemente zu bezeichnen sind.

[1]) Wiedem. Ann. 28, 618 (1885).

Element ←	$\frac{\vartheta A}{\partial \vartheta}$ Volt	$\Pi'_{15^0 C.}$	$\varepsilon - q$
Zn | $ZnAc_2$ | $CuAc_2$ | Cu .	— 0,000 025	+ 0,3	+ 1,8
Zn | $ZnAc_2$ | $PbAc_2$ | Pb .	— 0,000 444	+ 6,0	+ 9,5
Zn | $ZnAc_2$ | $CdAc_2$ | Cd .	— 0,000 190	+ 2,5	0
Cd | $CdAc_2$ | $PbAc_2$ | Pb .	— 0,000 275	+ 3,6	+ 9,4
Cd | $CdAc_2$ | $CuAc_2$ | Cu .	+ 0,000 157	— 2,0	+ 1,8
Pb | $PbAc_2$ | $CuAc_2$ | Cu .	+ 0,000 385	— 5,1	— 7,0
Zn | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | Cu .	+ 0,000 034	— 0,5	0
Zn | ZnJ_2 | CdJ_2 | Cd . . .	— 0,000 090	+ 1,20	+ 4,9
Zn | $ZnBr_2$ | $CdBr_2$ | Cd .	— 0,000 028	+ 0,37	+ 5,1
Zn | $ZnCl_2$ | $CdCl_2$ | Cd . .	—	—	+ 3,7

Sie führen zu den gleichen Ergebnissen.

Sodann erwähne ich noch die sehr eingehenden Untersuchungen des Herrn Gill[1]), die sich auf die Peltiereffecte beziehen und wenn auch nicht quantitativ doch qualitativ bemerkenswerthe Ergebnisse hatten.

Zunächst zeigt sich, dass für ein Elektrolyt zwischen zwei gleichen Elektroden die Effecte an der Anode und der Kathode sich in der That ausgleichen; es entstand an der einen Elektrode soviel Wärme als an der anderen verschwand. Damit sind die Zeichen in den Gleichungen 13) und 14) gerechtfertigt. Ferner fand sich die entwickelte Wärme (positiv oder negativ) immer proportional der Stromstärke. So war in willkürlichen Einheiten:

Cu in $CuSO_4$			Zn in $ZnSO_4$		
Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit	Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit
10 Proc.	328	+ 198	10 Proc.	245	+ 298
	245	+ 191		109	+ 302
	82	+ 194		76	+ 303
5 „	295	+ 179	5 „	216	+ 286
	225	+ 182		149	+ 291
	100	+ 180		93	+ 291
2,5 „	285	+ 147	2,5 „	225	+ 231
	159	+ 157		164	+ 226
	65	+ 153		141	+ 235

[1]) Wiedem. Ann. 40, 115 (1890).

Ag in $AgNO_3$		
Gehalt der Lösung	Strom-stärke	Erwärmung an der Anode für Strom-einheit
2,5 Proc.	430	— 118
	230	— 104

Gleiches fand sich in mehreren Fällen, auch wenn die Elektroden nicht aus dem Metall des Salzes bestanden, so:

Pt in K_2SO_4			Pt in HNO_3		
Gehalt der Lösung	Strom-stärke	Erwärmung an der Anode für Strom-einheit	Gehalt der Lösung	Strom-stärke	Erwärmung an der Anode für Strom-einheit
5 Proc. .	305	+ 447	5 Proc. .	410	300
	178	+ 472		188	297
5 „ . (ausgekocht)	259	+ 277			
	160	+ 300			

In allen diesen Fällen sind also die Gleichungen unter 13), 14) überhaupt gerechtfertigt.

In anderen Fällen aber sank die procentische Wärmeentwickelung sehr bedeutend mit absteigender Stromstärke, wie folgende Zahlen feststellen:

Pt in KBr			Pt in KJ		
Gehalt der Lösung	Strom-stärke	Erwärmung an der Anode für Strom-einheit	Gehalt der Lösung	Strom-stärke	Erwärmung an der Anode für Strom-einheit
5 Proc. .	440	463	5 Proc. .	275	100
	348	288		164	9
			5 „ . (ausgekocht)	393	216
				305	105

Diese Unregelmässigkeit ist, wie Herr Gill meint, wahrscheinlich bedingt durch starke Zersetzung des Elektrolyts.

Die mitgetheilten Zahlen für Cu in $CuSO_4$, Zn in $ZnSO_4$ und andere für Cd in $CdSO_4$ thun dar, dass der Effect mit fallender Concentration abnimmt. Für Nickel in Nickelsulfat jedoch bleibt er fast constant.

Wegen der sonstigen Beobachtungen hinsichtlich dieser Effecte, die bei den Untersuchungen zu grosser Vorsicht mahnen, sei auf die Abhandlung verwiesen.

Auch für die thermoelektrischen Verhältnisse zwischen Elektrolyten sind einige Untersuchungen vorhanden. Den Bestimmungen des Herrn Gockel[1]) entnehme ich folgende Zahlen:

Elektrolyte ⟵	$\left(\frac{\partial A}{\partial \vartheta}\right)_{15^0 C.}$	π'_{15^0} C.
$CuSO_4 \mid ZnSO_4$	+ 0,000 040	— 0,53
$CuAc_2 \mid ZnAc_2$	+ 0,000 008	— 0,11
$ZnAc_2 \mid CdAc_2$	+ 0,000 000	— 0,00
$CuAc_2 \mid CdAc_2$	+ 0,000 000	— 0,00
$PbAc_2 \mid ZnAc_2$	+ 0,000 073	— 0,96
$PbAc_2 \mid CdAc_2$	+ 0,000 054	— 0,71
$PbAc_2 \mid CuAc_2$	+ 0,000 133	— 1,75
$ZnCl_2 \mid CdCl_2$	+ 0,000 009	— 0,12
$ZnBr_2 \mid CdBr_2$	+ 0,000 015	— 0,20
$ZnJ_2 \mid CdJ_2$	+ 0,000 082	— 1,07

Die Einheiten sind die gleichen wie früher (S. 844). Man sieht, dass die Kräfte ebenso wie die Wärmen sehr geringfügig sind, meist kommen sie gegen die entsprechenden Grössen an den Elektroden kaum in Frage.

Nach Herrn Donle's[2]) Untersuchungen sind die thermoelektrischen Kräfte auch zwischen Elektrolyten nicht proportional der Temperaturdifferenz zwischen der warmen und der kalten Berührungsstelle, $\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ ist also keine Constante, die Kraft nimmt mit steigender solcher Differenz bald langsamer, bald rascher zu als diese Differenz. Ersteres gilt bei den Combinationen $CuSO_4 \mid ZnSO_4$, $CuSO_4 \mid Na_2SO_4$, $CuSO_4 \mid H_2O$, $CuSO_4 \mid CuCl_2$, $Na_2SO_4 \mid NaCl$, $NaCl \mid (NH_4)Cl$, $BaCl_2 \mid NaCl$, letzteres für $NaCl \mid H_2O$, $NaCl \mid HCl$, $NaCl \mid SrCl_2$, $NaCl \mid CuCl_2$, $Na_2SO_4 \mid H_2SO_4$, $ZnSO_4 \mid H_2O$, $ZnSO_4 \mid H_2SO_4$, $ZnSO_4 \mid Na_2SO_4$, $CuSO_4 \mid FeSO_4$, $CuSO_4 \mid H_2SO_4$ u. s. f. Eine Regel ist mit Sicherheit nicht abzuleiten, nur scheint die Kraft der Sulfate gegen Schwefelsäure immer mit steigender Temperaturdifferenz rascher zu wachsen als diese Differenz. Ausserdem hängt die Kraft von der Concentration jeder der Lösungen ab, indem sie mit Ansteigen dieser Concentration bald zunimmt, bald abnimmt, oder zunimmt, um wieder abzunehmen u. s. f. Die Kräfte sind immer geringfügig, die höchst beobachteten, für eine Temperaturdifferenz von mehr als 40°, erreichen kaum den Betrag von 0,015 Volt. Das gilt alles auch von den Peltiereffecten zwischen Elektrolyten.

[1]) Wiedem. Ann. 24, 635 (1885). — [2]) Ibid. 28, 574 (1886), woselbst auch Wild's Versuche besprochen sind.

Aus all' diesen Ermittelungen erhellt, dass bei Betrachtung der Energien, die in elektrolytischen Vorgängen zu berücksichtigen sind, neben den chemischen Energien vor allem die thermoelektrischen in Rechnung gezogen werden müssen. Ich unterbreche aber hier die weiteren Untersuchungen, um sie später wieder aufzunehmen, nachdem eine Reihe von anderen Untersuchungen dargelegt sind, mit denen sie sich verweben. Der Abschnitt selbst möge mit einer nicht uninteressanten Berechnung geschlossen werden, die von Herrn Ebert[1]) herrührt. Zwei entgegengesetzt geladene Atome in der Entfernung r von einander ziehen sich mit der Kraft $\frac{e^2}{r^2}$ an, wenn e die Ladung jedes der Atome bedeutet. Zu ihrer vollständigen Trennung bedarf es also einer Arbeit $\frac{e^2}{r}\cdot$ Ist d der Durchmesser eines der Atome, und beachten wir, dass infolge der Atomschwingungen in der Molekel die Ladungen auch noch in den Atomen selbst schwingen müssen, so wird r von 0 bis zu einem Vielfachen von d schwanken. Es wird angenommen, dass man im Durchschnitt $r = \frac{d}{2}$ ansetzen darf. Die Arbeit ist dann $\frac{e^2}{d/2}\cdot$ Da es sich nur um Grössenordnungen handelt, kommt es auch nicht sehr darauf an, ob man für r das $\frac{d}{2}$ ansetzt oder ein anderes Vielfaches. Ist z die Zahl Molekeln in einem Aequivalentgewicht des betreffenden Stoffes, so wäre hiernach die zur Zersetzung dieser Masseneinheit erforderliche Arbeit gegen die elektrische Anziehung der Atome $\frac{z\,e^2}{d/2}\cdot$ Für e wird die von Herrn Richarz ermittelte Zahl $1{,}29 \times 10^{-10}\,\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ angesetzt. d ist für Wasserstoff etwa 10^{-8} cm, z etwa $2 \times 6{,}7 \times 10^{23}$. Damit bekommt man für jene Arbeit $A = 4{,}3 \times 10^{12}$ Erg. Nun ergiebt sich aus gewissen Untersuchungen des Herrn E. Wiedemann, dass zur Zersetzung von 2 g Wasserstoff $1{,}28 \times 10^5$ g-Calorien, also $1{,}1 \times 10^{13}$ Erg erforderlich sind. Diese Zahl nun stimmt mit der für A in der Grössenordnung durchaus. Herr Ebert zieht deshalb den Schluss, der ja auch anderweitig schon geltend gemacht worden ist, dass die gesammte, zur Dissociation von Wasserstoff erforderliche Arbeit allein zur Ueberwindung der elektrischen Anziehungen der Ionenladungen verwendet wird. Und weiter, dass die chemischen Affinitätskräfte wesentlich elektrischer Natur sind, dass die elektrostatischen Kräfte, welche diese Ladungen auf einander ausüben, bei weitem (nach Helmholtz) „die mächtigsten unter den von den Atomen überhaupt ausgeübten Kräften sind und dass im Speciellen eventuelle chemische Kräfte der geladenen Atome nur verschwindend klein gegenüber den

---

[1]) Wiedem. Ann. 50, 255 (1893).

elektrischen Kräften derselben sein können". Indessen steht einer solchen Ansicht doch sehr vieles entgegen. Vor allem ist die Berechnung für einen Stoff geführt, der nicht in Ionen zerfällt, denn der Regel nach werden Ionen nicht von einfachen Stoffen geliefert, man kann also nicht annehmen, dass in Wasserstoffmolekeln positive und negative Ladungen vorhanden sind. Zweitens aber geben selbst zusammengesetzte Stoffe nicht immer geladene Ionen, z. B. nicht, wenn die Dissociation thermisch erfolgt, sondern nur unter gewissen Umständen. Es fehlen dann, trotz Dissociation, die Ladungen, also auch die elektrischen Kräfte, während die Arbeit zur Dissociation in gleicher Grösse erforderlich ist [1]). Doch habe ich über die Energieschwierigkeiten, mit denen die Ionenlehre kämpfen muss, schon eingehend gesprochen (S. 502 ff.). Alles was man durch solche Berechnungen nach Lage der Wissenschaft wahrscheinlich machen kann, ist, dass chemische Kräfte quantitativ elektrischen Kräften entsprechen, nicht aber, dass sie qualitativ ihnen gleichen, elektrische Kräfte sind.

103. Elektrolyse und galvanische Erzeugung des elektrischen Stromes.

„Die nothwendige Bedingung dafür", sagt Herr F. Braun [2]), „dass eine Combination von Stoffen einen Strom erzeugen kann, besteht darin, dass umgekehrt ein Strom im Element elektrolytische Action ausübt. Nicht auf Processe, die auch an den nicht zu einem Element combinirten Stoffen stattfinden, kommt es an, sondern nur auf diejenigen, die mit dem Stromdurchgange wie Ursache und Wirkung verknüpft sind." In der That giebt es ja viele chemische Wirkungen ohne Stromerzeugung und viele Stromwirkungen ohne chemische Aenderungen. Entscheidend ist also der Zusammenhang zwischen Stromerzeugung und Elektrolyse, eines bedingt das andere.

a) Erste Theorie des galvanischen Stromes, Untersuchungen über die Verwandelbarkeit chemischer Energie in elektrische.

Die ältere von W. Thomson (jetzt Lord Kelvin) und Helmholtz herrührende Theorie nahm an, dass in galvanischen Elementen die ganze chemische Energie der elektrolytischen Erscheinungen sich in Stromenergie umsetzt. Die Stromenergie ist iAt, die zersetzte Menge des Elektrolyts ait, also die entsprechende Zersetzungswärme $Q = cait$, und wenn man die Zersetzungswärme für Zeiteinheit und Stromeinheit mit q bezeichnet, $Q = qit$. Trifft nun jene Theorie zu, so wäre in absoluten Einheiten $iAt = Jqit$, oder

$$1) \qquad A = Jq.$$

[1]) Ueber die scheinbare Ladung von Gasen nach der Elektrolyse vergl. W. Kösters in Wiedem. Ann. 69, 12 (1899). — [2]) Ibid. 17, 595 (1882).

Nimmt man die elektromotorische Kraft eines Elements, etwa des Daniell'schen, als Einheit und bezeichnet die ihm zugehörigen Werthe mit A_D, q_D, so hat man

$$\frac{A}{A_D} = \frac{q}{q_D}. \tag{2}$$

Thomson verificirte seine Theorie eben an dem Daniell'schen Element nach Bestimmungen von Joule. Sehr sorgfältig sind Elemente von J. Thomsen[1]) untersucht worden, namentlich indem er in seiner klassischen Weise die Wärmetönungen der chemischen Vorgänge in diesen Elementen maass. Die elektromotorischen Kräfte ermittelte er theilweise selbst, theilweise entnahm er sie aus den Ermittelungen anderer Forscher. Die Elemente hatten zwei Elektrolyte. Es waren das Daniell'sche Element, das Regnauld'sche, das Pincus'sche; drei Elemente nach Bunsen, davon eines mit Chromsäure an Stelle der Salpetersäure; ein von ihm selbst hergestelltes, dem Bunsen'schen entsprechendes Element, das jedoch statt Zink und Zinksulfat Kupfer und Kupfersulfat enthielt, und endlich ein Element nach Ponci. Alle Elemente hatten unpolarisirbare Elektroden und es handelte sich um ein Elektrolyt, das zersetzt und eines, das regenerirt wurde. Die beiden Wärmen, bezogen auf je eine Grammmolekel, sind absolut mit q_1, q_2 bezeichnet. $q_1 - q_2$ giebt dann die chemische Energie der Vorgänge im Element. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse, das zuerst stehende Elektrolyt ist immer das regenerirte.

Element	q_1 Gramm-calorien	q_2 Gramm-calorien	Chemische Energie $= q_1 - q_2$		Elektromotorische Kraft relativ
			absolut	relativ	
1. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $CuSO_4Aq$ | Cu . . .	106 090	55 960	50 130	1	1
2. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $CdSO_4Aq$ | Cd . . .	106 090	89 500	16 590	0,33	0,33
3. Zn | $ZnCl_2Aq$ | Ag_2Cl_2 | Aq	112 840	58 760	54 080	1,08	1,065
4. Zn | $ZnSO_4Aq$ | HNO_3 hydr. | Kohle	106 090	10 010	96 080	1,92	1,86
5. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $^1/_3(HNO_3 + 7\,H_2O)$ | Kohle	106 090	23 280	82 810	1,65	1,69
6. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $^1/_3(H_2CrO_4)$ | Kohle	106 090	6 300	99 790	1,99	1,85
7. Cu | $CuSO_4Aq$ | HNO_3 hydr. | Kohle	55 960	10 010	45 950	0,92	0,88
8. Fe | $FeCl_2Aq$ | Fe_2Cl_6Aq | Kohle . .	99 950	55 520	44 430	0,89	0,90

Die Zahlen der beiden letzten Spalten stimmen mit einander gut überein, sie sprechen also zu Gunsten der Thomson'schen Theorie, wonach

$$A = C\,(q_1 - q_2) \tag{3}$$

wäre.

[1]) Wiedem. Ann. **11**, 246 (1880). Die Zusammenstellung S. 265 enthält einige Druckfehler und ist mit der S. 260 ff. zu vergleichen.

Indessen ist doch früh erkannt worden, dass diese Theorie unter Umständen auch zur Erfahrung in Widerspruch steht.

Herrn F. Braun[1]) ist nach vielen früheren vereinzelten Bestimmungen die erste vollständige Untersuchung des Zusammenhanges zwischen den Wärmevorgängen in galvanischen Elementen und der Stromenergie zu verdanken. Die Wärmetönungen entnimmt er den thermochemischen Bestimmungen des Herrn J. Thomsen. Die elektromotorischen Kräfte eigenen besonderen Untersuchungen.

Er schreibt zunächst

$$A = Cq. \tag{4}$$

Dann muss also C eine universelle Constante sein. Nun bemerkt er, dass im Daniell'schen Element $Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$, in welchem Kupfer aus $CuSO_4$ abgeschieden wird und Zink in Lösung geht, die Bildungswärme einer Molekel von $ZnSO_4$ 106000 Grammcalorien, diejenige einer Molekel von $CuSO_4$ 56000 Grammcalorien beträgt. Die Energie aller chemischen Vorgänge im Daniell'schen Element ergiebt also 50000 Grammcalorien (genauer 50130) oder 50 Kilogrammcalorien, oder 100 Halbkilogrammcalorien. Setzen wir also die elektromotorische Kraft eines Daniellelements gleich 100, und drücken q in halben Kilogrammcalorien aus, so ist allgemein $C = 1$ und

$$A = q. \tag{5}$$

Nun bringt er erst Beispiele bei, in denen die Thomson'sche Theorie sich als zutreffend erweist, nämlich:

Element	A	$q = q_1 - q_2$	$A - q$
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$			
Zn nicht amalgamirt	98,9	+ 100	— 1,1
Zn amalgamirt	100	+ 100	—
$Cd \mid CdSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$			
Cd nicht amalgamirt	68,5	+ 67,0	+ 1,5 } 0,5
Cd amalgamirt	66,4	+ 67,0	— 0,6 }
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$			
Cd, Zn nicht amalgamirt . . .	30,7	+ 33,0	— 2,3 }
Zn amalgamirt	32,8	+ 33,0	— 0,2 } 0,8
Cd, Zn amalgamirt	33,1	+ 33,0	+ 0,1 }
$Cd \mid Cd(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$	65,5	+ 67,2	— 1,7
$Zn \mid ZnAc_2 \mid CdAc_2 \mid Cd$	30,3	+ 30,0	+ 0,3

Man sieht, dass in allen diesen Fällen, die ja den eben behandelten Thomsen'schen Beispielen entsprechen, in der That q und A sehr nahe

[1]) Wiedem. Ann. 5, 182 (1878); 16, 561 (1882); 17, 593 (1882).

gleich sind. Allein für eine sehr grosse Zahl von Fällen weist Herr Braun die ausserordentliche Verschiedenheit zwischen der Stromenergie und den chemischen Energien im Elemente nach. Da später noch viele Vergleichszahlen zur Vorführung kommen, genügt es hier, besonders entscheidende Fälle als Beispiele zu nehmen. Wir haben also:

Element	A	q	$A-q$
$Mg \mid MgSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$	152 bis 161	+ 248	— 96 bis — 109
$Mg \mid MgSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$	82 bis 88	+ 181	— 93 bis — 99
$Cd \mid CdSO_4 \mid FeSO_4 \mid Fe$	6 bis 14	— 7	+ 13 bis + 21
$Mg \mid Mg(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$ . .	135 bis 147	+ 248	— 101 bis — 113
$Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$	85,5	+ 102,4	— 16,9
$Mg \mid MgAc_2 \mid ZnAc_2 \mid Zn$	75	+ 151	— 76
$Pb \mid PbAc_2 \mid CuAc_2 \mid Cu$	46	+ 31	+ 15
$Mg \mid MgCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$	55,5	+ 148	— 92,5
$Zn \mid ZnBr_2 \mid CuBr_2 \mid Cu$	106,1	+ 100,4	+ 5,7
$Zn \mid ZnSO_4 \mid HNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$.	138,2	+ 171,6	— 33,4
$Ag \mid AgNO_3 \mid HNO_3 \mid AuCl_3 \mid Au$.	28,2	+ 11,6	+ 16,6
$Zn \mid ZnSO_4 \mid HNO_3 \mid PbAc_2 \mid Pb$ . .	52,0	+ 73,6	— 21,6
$Pb \mid PbAc_2 \mid HNO_3 \mid CuSO_4 \mid Cu$ . .	47,8	+ 25	+ 22,8

Die Differenzen sind so gross, dass von einer Uebereinstimmung zwischen dieser Theorie und der Erfahrung gar keine Rede sein kann. Und dabei bestanden noch die Elektroden aus den Metallen ihrer Salze. Herr Braun führt noch eine grosse Zahl von Berechnungen an, die alle das gleiche darthun.

Sind die Wärmetönungen der in den einzelnen Elektrolyten eines Elements vorkommenden Bindungen oder Zersetzungen für Stromeinheit und Zeiteinheit $q_1, q_2, q_3, \dots$ so setzt er deshalb

$$1_1') \qquad A = x_1 q_1 + x_2 q_2 + x_3 q_3 + \cdots$$

z. B. bei Elementen nach dem Schema des Daniell'schen Elements, wo es sich um eine Verbindungs- und eine Zersetzungswärme handelt, wenn beide absolut gerechnet werden:

$$1_2') \qquad A = x q_1 - y q_2.$$

Die Factoren werden nur in besonderen Fällen ± 1 sein. Den Theil der chemischen Energie, der in Stromenergie übergeht, nennt Herr Braun die „Arbeitsfähigkeit" der chemischen Energie, diesen Theil, dividirt durch die ganze chemische Energie, den „Nutzeffect" der galvanischen Combination. Hiernach sind die xq die Arbeitsfähigkeiten, die x die Nutzeffecte der einzelnen Wärmen. Er hat beide Grössen für eine Reihe von Combinationen bestimmt. Es zeigt sich,

dass beide unter die Hälfte des idealen Werthes herabsinken können. So ist nach dem genannten Forscher:

Combination	Wärmetönung q	Arbeitsfähigkeit	Nutzeffect
Zn | $ZnCl_2$	225,6	195	0,86
Cd | $CdCl_2$	186,5	159,4	0,83
Ag | AgCl	117,5	97	0,83
Cu | $CuCl_2$	125,4	99,2	0,79
$^2/_3$ Au | $AuCl_3$	199,9	150,8	0,75
Fe | $FeCl_2$	42,4	24	0,57
Hg | Hg_2Cl_2	165,2	94	0,57
$^1/_2$ Pt | $PtCl_4$. HCl	84,6	41,4	0,49

und ganz analog für die entsprechenden Brom- und Jodsalze.

Je nach den Werthen der Nutzeffecte ist bald A kleiner als nach der ersten Thomson-Helmholtz'schen Theorie, bald grösser; für Ketten mit zwei Elektrolyten also bald $A < q_1 - q_2$, bald $A > q_1 - q_2$. Beispiele für beide Fälle sind in der obigen Zusammenstellung enthalten. Bei Ketten mit Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Chloriden (mit Ausschluss der Verbindungen mit Hg, zum Theil auch mit Pt) findet meist das erstere, bei solchen mit Quecksilberhaloiden das zweite statt. Für das letztere seien Herrn Braun's Ermittelungen besonders angeführt.

Element	A		
	beob.	n. Theorie	Differenz
Zn | $ZnCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Hg .	101	60,4	+ 40,6
Zn | $ZnBr_2$ | Hg_2Br_2 | Hg .	104	45,3	+ 58,7
Zn | ZnJ_2 | Hg_2J_2 | Hg . .	70	24,2	+ 45,8
Cd | $CdCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Hg .	65,4	21,3	+ 44,1
Cd | $CdBr_2$ | Hg_2Br_2 | Hg .	75	12,2	+ 62,8
Cd | CdJ_2 | Hg_2J_2 | Hg . .	44,5	— 9,0	+ 53,5
Cu | $CuBr_2$ | Hg_2Br_2 | Hg .	0	— 55,0	+ 55,0

Die Zahlen in der letzten Spalte weichen nicht sehr von einander ab, und sie sind recht bedeutend. Im Uebrigen hängt aber vieles von den besonderen Umständen ab, unter denen das Element arbeitet, namentlich auch von der Temperatur. Darüber später.

Von späteren Untersuchungen erwähne ich diejenigen von Jahn[1]). Sie bezogen sich ebenfalls auf polarisationsfreie Elemente. Die Polarisationsfreiheit wurde dadurch erwiesen, dass die Potentialdifferenz der Elektroden nach Wiederöffnung des Stromes die gleiche war, wie vor Schliessung. Die Untersuchungsmethode entsprach der S. 838 ge-

[1]) Wiedem. Ann. 28, 21, 491 (1886). Berichtigung 50, 188 (1893).

schilderten. Die vom Element entwickelte Wärme wurde calorimetrisch bestimmt, die in den Leitungen erscheinende nach dem Joule'schen Gesetze berechnet, die Stromenergie ergab sich aus der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke. Ist die gesammte ermittelte Wärme Q, die Stromenergie Ai, beide auf Zeiteinheit bezogen, so giebt

$$S = Q - \alpha A i, \quad \alpha = 0{,}2362$$

die im Element verbliebene „secundäre" Wärme.

Zunächst wurde das Daniell'sche Element $Zn \mid ZnSO_4 + 100\,H_2O \mid CuSO_4 + 100\,H_2O \mid Cu$ untersucht. Drei Bestimmungsreihen für Q ergeben für je ein Milligrammäquivalent abgeschiedenen Kupfers

$Q = 49{,}750, \quad 50{,}038, \quad 48{,}955$, im Mittel 49,581 Grammcalorien.

Dem gegenüber war aus acht Ermittelungen bei 0° C. $A = 1{,}0962$ Volt, also die Stunden-Stromenergie in Calorien für gleichfalls ein Milligrammäquivalent abgeschiedenen Kupfers $1{,}0962 \times 0{,}05363 \times 0{,}2362 \times 3600 = 49{,}99$. Das stimmt mit der Zahl für Q fast genau überein. Die Secundärwärme beträgt nur $S = -0{,}41$. Für andere Elemente dagegen war:

$Cu \mid CuAc_2 \mid PbAc_2 \mid Pb$	$Q = 17{,}533$, $\alpha i A = 21{,}684$, $S = -4{,}151$
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 100\,H_2O \mid Zn$	$Q = 52{,}046$, $\alpha i A = 46{,}907$, $S = +5{,}139$
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 50\,H_2O \mid Zn$	$Q = 48{,}913$, $\alpha i A = 46{,}293$, $S = +2{,}620$
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	$Q = 46{,}986$, $\alpha i A = 44{,}332$, $S = +2{,}654$
$Ag \mid AgBr \mid ZnCl_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	$Q = 39{,}764$, $\alpha i A = 38{,}276$, $S = +1{,}488$

In sehr naher Uebereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen die von Herrn E. Lévay[1]) erhaltenen. Er findet durch unmittelbare calorimetrische Messung der in den Elementen und ihren Zuleitungen entwickelten Gesammtwärme und Vergleichung mit der Stromenergie an dem Daniell'schen Element und an den drei oben nach Jahn angegebenen Elementen mit Silberchlorid und Zinkchlorid:

Q	$\alpha i A$	S
50,308	50,712	$-0{,}404$
52,976	48,505	$+4{,}471$
49,924	47,163	$+2{,}761$
46,409	44,111	$+2{,}298$

Auch bei ihm zeigt sich übrigens, wie bei Jahn, in den drei letzten Elementen die secundäre Wärme mit wachsender Concentration des Zinkchlorids abnehmend.

Für eine grosse Reihe von galvanischen Combinationen hat Herr Hittorf[2]) die Stromenergie mit der chemischen verglichen. Die Elek-

---

[1]) Wiedem. Ann. **42**, 101 (1891). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 593 (1892).

trolyte befanden sich in getrennten Gefässen und waren durch eine Heberflüssigkeit verbunden. Diese Heberflüssigkeit hatte von dem einen Elektrolyt das Metall, von dem anderen die Säure. Von den Elektroden war immer nur die Kathode aus demselben Metall, wie das des zugehörigen Elektrolyts. Es fand also, im Gegensatz zu den bisher behandelten Beispielen, Polarisation statt. Nehmen wir eine der Combinationen Pt | KJ | NO_3K | $AgNO_3$ | Ag, so war also NO_3K die Heberflüssigkeit. Die Zerlegung der beiden Elektrolyte gab J und K bezw. NO_3 und Ag, K und NO_3 verbanden sich zu KNO_3, welches die Heberflüssigkeit bereicherte. Also entstand auf jedes Aequivalent J oder Ag ein Aequivalent KNO_3. Demgemäss berechnet Herr Hittorf die chemische Energie unter Benutzung der Daten von J. Thomsen für die einzelnen Wärmetönungen, auf je zwei Milligrammäquivalente bezogen, wie folgt:

$$2\,JK\,Aq = J_2 + K_2 - 150{,}040 \text{ Grammcalorien},$$

$$2\,AgNO_3 = N_2O_5\,Aq + O + Ag_2 - 16{,}780 \text{ Grammcalorien},$$

$$N_2O_5\,Aq + O + K_2 = 2\,KNO_3\,Aq + 192{,}100 \text{ Grammcalorien},$$

somit beträgt die gesammte chemische Energie als Summe der drei Wärmen für zwei Milligramm Aequivalente 25,28 Grammcalorien. Ich führe nun einen Theil der Ergebnisse, zu denen Herr Hittorf gelangt ist, an. Der Strom innerhalb des Elements geht immer von links nach rechts der Componenten der Elemente. Die Temperatur ist gegen 17° C.

	Elemente	A Volt	Stromenergie ← für 1 Milligrammäquivalent	Chem. Energie ← für 1 Milligrammäquivalent	Secundäre Wärme
1.	Ag | JK (6,878) | NO_3K | NO_3Ag (6,878) | Ag	1,1814	27,154	26,880	— 0,274
2.	Ag | JK (1,074) | NO_3K | NO_3Ag (1,074) | Ag	0,9468	21,762	26,880	+ 5,118
3.	Ag | BrK (2,891) | NO_3K | NO_3Ag (2,891) | Ag	0,8037	18,473	20,130	+ 1,657
4.	Ag | ClK (2,891) | NO_3K | NO_3Ag (2,891) | Ag	0,6826	15,640	15,870	+ 0,230
5.	Ag | JK (2,417) | NO_3K | $^1/_2\,Pb(NO_3)_2$ (2,417) | Pb	0,0676	1,555	0,795	— 0,760
6.	Pt | SHK (2,772) | NO_3K | NO_3Ag (2,772) | Pt	1,1943	27,452	31,010	+ 3,558
7.	Pt | SHK (2,772) | NO_3K | $^1/_2\,Pb(NO_3)_2$ (2,772) | Pb	0,2197	5,050	5,365	+ 0,315
8.	Ag | CyK (2,772) | NO_3K | NO_3Ag (2,772) Ag	1,3592	31,240	33,210	+ 1,970
9.	Zn | CyK (2,772) | NO_3K | NO_3Ag | Ag	2,1052	48,387	56,435	+ 8,048
10.	Ag | N_3NH_4 | NO_3NH_4 | NO_3Ag | Ag	0,5219	11,496	—	—

Es ist zu bemerken, dass die chemischen Energien nach den Bestimmungen von Thomsen angesetzt sind. Von ihnen weichen die von Petersen angegebenen Zahlen vielfach sehr erheblich ab. So ist nach letzterem für die Combination unter 5. die chemische Energie 4,080 statt 0,795, für die unter 7. 27,725 statt 31,010 u. s. f. Dem-

entsprechend kämen nach den Bestimmungen von Petersen zum Theil ganz andere secundäre Wärmen heraus, wie nach denen von Thomsen. Volle Uebereinstimmung zwischen den Zahlen nach Thomsen und denen nach Petersen ist vorhanden bei den Combinationen 7., 8. und 9. Ferner ist hervorzuheben, dass in der Combination unter 10. das eigenartige Elektrolyt N_3NH_4, das Stickstoff-Metallverbindungen entspricht, bei der Zersetzung nicht Wärme absorbirt, sondern Wärme entwickelt, und zwar in Lösung etwa 33,6 Calorien. Obwohl in dieser Combination die chemische Energie nicht zu ermitteln ist, kann man doch hiernach voraussehen, dass die secundäre Wärme sehr bedeutend sein muss. Endlich geben die Beträge in den Klammern neben den Elektrolyten die Zahl Grammäquivalente der Salze im Liter Lösung, also $10^3 \eta$. Man sieht, wie auch an den Bestimmungen von Jahn und anderen, dass die elektrische Energie abhängig ist von der Concentration. Herr Hittorf giebt übrigens dafür ein lehrreiches Beispiel für die Combination Pt | JK | NO_3K | NO_3Ag | Ag.

$10^3 \eta$ für beide Elektrolyte	Temperatur	Elektromotorische Kraft Volt
6,878	15,8	0,4429
1,0741	16,2	0,375
0,2186	15,5	0,3171
0,04	16,5	0,2199

Andere Ermittelungen beziehen sich auf entsprechende Elemente, in denen ein Elektrolyt, dasjenige, zu dem der Strom hinzieht, ein Sulfat ist. Es hätte keine rechte Bedeutung, die Zahlen anzugeben, da hier besonders die chemischen Energien nach Thomsen und Petersen erheblich von einander abweichen, wenn nicht die secundären Wärmen nach beiden Bestimmungen so bedeutend wären. So führe ich wenigstens die besonders entscheidenden Fälle an.

(Siehe Tabelle S. 859.)

Diese Angaben[1]) genügen zur Feststellung, dass die Stromenergie in gewissen Elementen allerdings das Aequivalent der chemischen Wärmetönung ist, in anderen jedoch keineswegs, indem sie bald grösser, bald kleiner sich erweist als diese Wärmetönung.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind eine Menge Theorien entwickelt worden, von denen selbstverständlich nur die wichtigsten dargestellt werden können, nämlich die von Helmholtz, Nernst und

[1]) Weitere Angaben in der Untersuchung der Herren Oberbeck und Edler: Wiedem. Ann. 42, 209 (1891), insbesondere die Zusammenstellung S. 225, Tabelle 11.

Elemente	Elektromotorische Kraft Volt	Stromenergie für 1 Milligrammäquivalent	Chemische Energie nach Thomson	Chemische Energie nach Petersen	Secundäre Wärme nach Thomson	Secundäre Wärme nach Petersen
Ag | JK (6,878) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CuSO_4$ (conc.) | Cu . .	0,6860	15,822	8,725	12,010	− 6,597	− 3,312
Ag | JK (1,074) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CuSO_4$ (1,074) | Cu . .	0,4843	11,131	8,725	12,010	− 2,406	+ 0,879
Ag | BrK (2,891) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CuSO_4$ (2,891) | Cu . .	0,3455	7,941	2,415	5,700	− 5,526	− 2,241
Ag | ClK (2,891) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CuSO_4$ (2,891) | Cu . .	0,2626	6,031	− 1,845	1,444	− 7,876	− 4,587
Pt | SHK (2,772) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CuSO_4$ (2,772) | Cu . .	0,6961	16,000	13,295	—	− 2,705	—
Ag | CyK (2,772) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CuSO_4$ (conc.) | Cu . .	1,0456	24,035	15,495	18,780	− 8,540	− 5,255
Ag | CyK (2,772) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,CdSO_4$ (2,772) | Cd . .	0,2822	6,487	− 1,465	1,820	− 7,952	− 4,667
Ag | CyK (2,772) | $^1/_2\,K_2SO_4$ | $^1/_2\,ZnSO_4$ | Zn . . .	0,4894	11,249	13,655	—	+ 2,406	—

Planck, während die anderen nur kurz zu erwähnen sind. Es sei aber zuerst hervorgehoben, dass schon Herr F. Braun [1]) vor Beginn seiner entscheidenden experimentellen Untersuchungen eine solche Theorie aufzustellen versucht hat. Er zeigt zunächst, dass es elektrische Vorgänge giebt, deren Energie das genaue Aequivalent aufgewendeter mechanischer Arbeit ist. Er denkt sich eine geladene Kugel und diese umgeben von einer entgegengesetzt geladenen in sich rein radial zusammenziehbaren Hohlkugel. Indem sich diese Hohlkugel zusammenzieht, bleibt die Art der Elektricitätsvertheilung auf ihr völlig ungeändert. Die Elektricität auf ihr verdichtet sich zwar, allein nur, indem die Substanz der Kugel sich verdichtet, so dass eine Bewegung der Elektricität gegen die Substanz nicht stattfindet. Also wird nichts auf Wärmeproduction verwendet. Findet auch kein Uebergang von Funken zwischen Vollkugel und Hohlkugel statt, was anzunehmen ist, weil ja die Potentiale der Kugeln mit Annäherung dieser an einander sich im Betrage stetig nähern, so geht auch dadurch keine Energie verloren. Also die ganze Aenderung der elektrischen Energie entspricht der ganzen bei der Contraction der Hohlkugel ins Spiel gekommenen mechanischen Arbeit. Es betragen aber beide Arbeiten bis zum Zusammenfallen der beiden Kugelflächen absolut

1) Wiedem. Ann. 5, 182 (1878).

$$L = \frac{1}{2} e^2 \frac{d}{(r+d)r},$$

woselbst e die Ladung der Vollkugel bezw. Hohlkugel ist, r den Radius der Vollkugel, $r + d$ den der Hohlkugel bedeutet.

Findet jedoch Funkenentladung statt, so nähern sich die beiden Flächen nur so weit, dass sie durch die Funken entladen werden. Geschieht dieses, wenn sie um d' von einander abstehen und nimmt man dann nach den Gesetzen der Schlagweite (Bd. 3, 1, S. 248) $d' = fe$ an, woselbst f eine Constante sein wird, so erhält der Genannte für die jetzige Arbeit bei hinlänglich grossen Kugeln

$$L' = \frac{1}{2} e^2 \frac{d}{(r+d)r} \left(1 - \frac{f}{d} \alpha\right).$$

Es kann also dann von der elektrischen Energie um so weniger in mechanische Arbeit umgesetzt werden, je grösser die Ladung der Kugeln ist. Das ist also eine beschränkte Verwandelbarkeit elektrischer Energie in mechanische.

Bei den obigen Arbeitsberechnungen sind Arbeiten aus den elektrodynamischen Kräften convectiver Elektricitätsbewegung (Bd. 3, 1, S. 215) vernachlässigt. Solche Kräfte müssen vorhanden sein, da ja, indem die Hohlkugel sich zusammenzieht, ihre Elektricitätstheilchen, wenn auch auf ihren materiellen Trägern, sich auf einander zu bewegen. Unter Annahme des Weber'schen Gesetzes für die Kraftwirkung bewegter elektrischer Theilchen e, e' auf einander, nämlich

$$R = \frac{e e'}{r^2} (1 - a^2 v^2),$$

woselbst v die Geschwindigkeit der relativen Bewegung der Theilchen ist, findet Herr F. Braun ohne Rücksicht auf Funkenentladung als durch die Zusammenziehung der Hohlkugel gewonnene Arbeit

$$L'' = \frac{1}{2} e^2 \frac{d}{(r+d)d} \left(1 - \frac{2}{3} a^2 g^2\right).$$

Da nun von der elektrischen Energie doch nichts verloren gegangen sein kann, und L'' gleichwohl kleiner ist als L, bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass auch bei rein radialer Zusammenziehung der Kugel infolge der elektrodynamischen Kräfte Energie innerhalb der Kugel verbraucht ist, und dort in anderer Form, als welche sich naturgemäss Wärme darbietet, zum Vorschein kommt. Und dieser Verlust an mechanischer Energie (Gewinn an Wärme) würde um so grösser sein, je rascher die Kugel sich in sich zusammenzieht.

Nun betrachtet Herr Braun auch den Fall, dass es sich nicht allein um Bewegung von Elektricitäten handelt, sondern auch um Scheidung von Elektricitäten. Er denkt sich die beiden Kugelflächen als Condensator mit den Enden einer Drahtspirale verbunden und er lässt dieser Spirale einen Magnet sich nähern. Durch Induction ent-

steht dann an den Enden der Spirale, also auf den Kugelflächen, eine Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ und die gewonnene Energie beträgt

$$L''' = \frac{1}{2} \frac{(r+d)r}{d} (V_1 - V_2)^2.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Bewegung des Magnets so geregelt ist, dass keine Schwankungen und Schwellungen der Induction stattfinden, sondern lediglich ein proportionales Ansteigen, das heisst, dass

$$\frac{d(V_1 - V_2)}{dt} = V_1 - V_2$$

ist. Es bildet sich dann ein Maximum der freien Elektricität. Diese Elektricität ist

$$e = \frac{(r+d)r}{d} (V_1 - V_2)$$

und sie wird in einem Strome geschaffen, wie wenn dieser den Widerstand $w = \frac{d}{(r+d)r}$ hätte.

Für die entwickelte Joulewärme haben wir

$$Q = \int_0^{V_1 - V_2} \frac{(V_1 - V_2)^2}{w} dt = \frac{1}{w} \int_0^{V_1 - V_2} (V_1 - V_2) d(V_1 - V_2) = \frac{1}{2} \frac{(V_1 - V_2)^2}{w}$$

und zufolge des Wertes von w

$$Q = \frac{1}{2} \frac{(r+d)r}{d} (V_1 - V_2)^2 = L'''.$$

Also folgt, dass, wenn die Induction so geschieht, dass auf dem Condensator das Maximum der freien Elektricität hervorgebracht wird, die Hälfte der Inductionsenergie in Wärme übergeht, während die andere Hälfte eben die Ladungen schafft. Wir haben also einen Vorgang, in dem mechanische Arbeit (eben die beim Bewegen des Magneten) nicht ganz in elektrische umgewandelt wird, sondern zu einer Hälfte in elektrische, zur anderen in Wärme..

Nachdem Herr Braun noch darauf hinweist, dass, wenn der Gang einer Dynamomaschine so geregelt wird, dass sie das Maximum der mechanischen Arbeit leistet, dass dem obigen nach die Hälfte der chemischen Umsetzungswärme, welche in der nicht arbeitenden Maschine zur Stromerzeugung verwendet würde, aufgewendet wird für mechanische Arbeit, die andere Hälfte zur Wärmeentwickelung im Stromdraht, kommt er aus solchen Betrachtungen zum Schluss, „dass Wärme niemals ihrer ganzen Menge nach in elektrische Strömung (d. i. Energie) umgesetzt werden kann, sondern höchstens bis zu demselben Betrage, bis zu welchem sie auch in mechanische Arbeit überführbar ist“. Er schreibt folgendes Schema hin:

1. Elektrische Energie,
2. Mechanische Arbeit,
3. Wärme,

„so dass 1. fast vollständig in 2. und vollständig in 3.; 2. vollständig in 3., aber nur teilweise in 1.; 3. im Allgemeinen niemals weder vollständig in 2. noch in 1. übergeführt werden kann.“ Ob das ausschliessende „niemals“ hinsichtlich 1. aufrecht erhalten bleiben kann, dürfte nach den mitgetheilten Ergebnissen für einige Elemente zweifelhaft erscheinen.

Nunmehr stellt er den Satz auf, „die elektromotorische Kraft, welche man als höchsten Werth einer Kette beilegen darf, ist definirt durch den doppelten Werth der mechanischen Maximalarbeit, welche sie unter näher zu bestimmenden für alle Ketten gleichen Bedingungen zu leisten im Stande ist“. Damit kommt er zur Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die Wärme aus irgend einem chemischen Process, z. B. der Auflösung von Zink in Schwefelsäure, werde verwendet, einen Körper mechanische Arbeit leisten zu lassen. Ist Q die bei der Temperatur ϑ entnommene, q die bei der Temperatur ϑ' nach der Arbeit abgegebene Wärme, so hat man nach diesem zweiten Hauptsatz als calorisches Aequivalent der geleisteten Arbeit

$$Q - q = Q\left(1 - \frac{\vartheta'}{\vartheta}\right).$$

Stellt man sich nun vor, ein Atom Zn, welches sich in einem geschlossenen Stromkreis mit SO_4 zu $ZnSO_4$ vereinigt, erhitze sich durch die entstandene Wärme Q zur Temperatur ϑ, welche sich dem $ZnSO_4$ mittheilt, und es gehe, indem $ZnSO_4$ sich auf die ursprüngliche Temperatur ϑ' abkühlt, ein Theil jener Wärme in Arbeit über, so wird man für das Maximum dieser Arbeit wieder den obigen Ausdruck erhalten. Also kann auch nur höchstens der Theil

$$Q - q = Q\left(1 - \frac{\vartheta'}{\vartheta}\right)$$

in elektrische Energie überführt werden. Dieses Ergebniss der Braun'schen Theorie ist von hohem Interesse; einer Prüfung lässt es sich naturgemäss nicht unterziehen. Was dagegen eingewandt werden könnte, hat der genannte Forscher selbst schon hervorgehoben. Helmholtz hat aber darauf hingewiesen, dass die Vorgänge, auf die Herr Braun sich besonders stützt, nicht umkehrbar sind. Und so haben die Entwickelungen mehr den Erfolg einer Klärung der Ideen über den Gegenstand, um den es sich handelt, gehabt, und mehr qualitativen als quantitativen Nutzen. Uebergangen werden durften sie aber nicht, schon ihres hohen Verdienstes wegen.

b) Helmholtz' Theorien des galvanischen Stromes, elektromotorische Kraft und freie Energie.

Helmholtz[1]) hat die Theorie der galvanischen Elemente für besondere Fälle behandelt und ausserdem allgemein. Die besonderen Fälle betreffen Concentrationselemente, und zwar mit Ueberführung und ohne Ueberführung.

Wir nehmen zuerst Elemente mit Ueberführung. Die Elektroden seien aus dem Metall des Elektrolyts, in dessen wässerige Lösung sie tauchen. Die Concentration ist an den Elektroden verschieden, wie sie sich ja im Laufe der Elektrolyse von selbst verschieden herstellt.

Ist die Ueberführungszahl des Kations $z^{\cdot}$, die des Anions also $z' = 1 - z^{\cdot}$ und nehmen wir die Stromeinheit so, dass in der Zeiteinheit auf Flächeneinheit der Kathode ein elektrochemisches Aequivalent des Kation an der Kathode abgeschieden wird, so setzt sich dieses Aequivalent zusammen aus $z^{\cdot}$ Kationen, die aus der Richtung der Anode her an die Kathode übergeführt werden und aus $1 - z^{\cdot}$ Kationen, die sich an der Kathode durch Zersetzung des Elektrolyts bilden, was zusammen ein Aequivalent ergiebt. Zugleich wandern von der Kathode aus $z' = 1 - z^{\cdot}$ Anionen zur Anode, um mit den dort durch Zersetzung entstandenen $1 - z'$ Anionen zusammen $1 - z' + z' = 1$ Aequivalent Anionen zu bilden. Diese Anionen nun lösen die Anode auf, und so entsteht, wie schon öfter geschildert, eine Bereicherung an Elektrolyt auf Seite der Anode und eine Verarmung auf Seite der Kathode. Da aber von dieser Seite immer $1 - z^{\cdot}$ Anionen zur Anode wandern und der Rest der Anionen an der Anode selbst entsteht, stellt sich das Endergebniss so, als wenn erstens das Kation sich an der Kathode abgeschieden hat und zweitens $1 - z^{\cdot}$ Aequivalent Elektrolyt von der Kathode zur Anode gewandert ist, wodurch also die Concentration dort zunehmen muss. Wir können aber den gleichen Erfolg auch erzielen, wenn wir von diesem zugewanderten Elektrolyt, also auch von den zugewanderten Anionen absehen und dafür die entsprechende Menge Wasser von der Anode zur Kathode abfliessen lassen. Ist ein Aequivalent Elektrolyt mit q Gewichtstheilen Wasser gelöst, so wird hiernach der Rückstrom an Wasser $q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})$ betragen, woselbst m_e das Moleculargewicht, ε die Werthigkeit, $\frac{m_e}{\varepsilon e}$ also das elektrische Aequivalentgewicht des Elektrolyts bedeutet. Die Anodenseite nimmt um $q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})$

---

[1]) Berichte der Akademie der Wissenschaften 1877, S. 713; 1882 (I), S. 22, 22, 825, Vortrag vom 10. Mai. Ich citire nach Ostwald's Klassiker Nr. 124, herausgegeben von M. Planck, dem man nicht genug Dank dafür wissen kann, dass er diese so wichtigen Abhandlungen commentirt und von Versehen befreit hat.

Gewichtstheile Wasser ab, die Kathodenseite um ebenso viel zu. Um nun ein Gleichgewicht zu erhalten, muss man den Strom compensiren. Dieses geschieht, indem man auf der Kathodenseite das zugeführte Quantum Wasser immer verdampfen und diesen Dampf an der Anodenseite sich niederschlagen lässt. Wir haben dann einen ganz geschlossenen und umkehrbaren Vorgang, und dieser Vorgang kann auch als isothermisch angesehen werden, weil der Erfahrung nach ein Element, nachdem stationärer Zustand eingetreten ist, seine Temperatur nicht ändert.

Der Vorgang steht nun in Verbindung mit anderen Vorgängen im Element, von denen ein Theil umkehrbar, der andere aber nicht umkehrbar ist. Zum ersteren gehören die Peltiereffecte. Diese werden gleichwohl fortgelassen. Sie würden von selbst entfallen, wenn das Elektrolyt überall gleiche Concentration aufwiese. Das trifft nicht zu, da es an der Anode concentrirter ist als an der Kathode. Es hängt aber der Peltiereffect zwischen Metallen und Elektrolyten von der Concentration des Elektrolyts ab, wofür einige Beispiele schon gegeben sind (S. 847) und andere nachfolgen sollen. Also werden sich die Peltiereffecte an der Anode und Kathode gegen einander nicht aufheben. Ihr Unterschied ist aber vernachlässigt. Zu den nicht umkehrbaren Theilen zählt Helmholtz die Joulewärme und die Vorgänge aus der Diffusion innerhalb des Elektrolyts in Folge der Concentrationsdifferenzen. Beide werden vernachlässigt, indem man einen hinlänglich schwachen Strom annimmt. Die folgenden Entwickelungen können also auch nur für schwache Ströme Geltung haben. Noch ein weiterer Vorgang ist eigentlich auch nicht immer umkehrbar, nämlich die Verdampfung von Lösungsmittel aus einer Lösung und die Niederschlagung von Lösungsmittel in eine Lösung, denn beide sind mit Diffusionen und Strömungen innerhalb der Lösung nothwendig verbunden. Auch davon wird abgesehen. Ebenso von Lösungs- und Verdünnungswärme. Alsdann handelt es sich um einen isothermischen, umkehrbaren Kreisprocess, auf den die Lehren der Thermodynamik unmittelbar Anwendung finden können.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Elektrolyts wird durch eine gleich grosse bei der Bildung aufgehoben, ebenso die Wärmetönung bei der Niederschlagung des Kation an die Kathode durch eine gleich grosse bei der Auflösung der Anode. Es bleiben also nur die Arbeiten übrig. Die Stromarbeit für die Stromstärke i (i soll positiv gerechnet sein, wenn der Strom im Element von der Anode zur Kathode fliesst) und die Potentialdifferenz $P_A - P_K$ zwischen Anode und Kathode ist $i(P_A - P_K)$, sie dient zur Erhaltung der supponirten Bewegung des Lösungsmittels (welches gleichfalls von der Anode zur Kathode fliesst) im Elektrolyt. Dazu kommt die Arbeit der Verdampfung und des Niederschlagens, die wir zusammen als Verdampfung (positive bezw. negative) rechnen. Ist diese Arbeit V, so haben wir für Zeiteinheit:

6) $$i(P_A - P_K) + V = 0,$$

somit

7) $$P_A - P_K = -\frac{V}{i},$$

wodurch eben die elektromotorische Kraft des Elements bestimmt ist.

Sei p die Spannung gesättigten Dampfes über der Lösung, p_1 der äussere Druck über der Lösung, v das specifische Volumen des sich entwickelnden Dampfes, v_1 das Volumen, das dem Dampf unter dem Drucke p_1 zukommt. Dann ist für je eine Masseneinheit die Arbeit der Dampfentwickelung pv und die des Ueberganges vom Drucke p zu dem p_1 gleich $\int_v^{v_1} p\,dv$. Also wird die gesammte Verdampfungsarbeit für eine Masseneinheit und Zeiteinheit:

8) $$V' = pv + \int_v^{v_1} p\,dv.$$

Zur Verdampfung soll nun kommen die (positive oder negative) Wasseransammlung an jeder Stelle im Innern des Elektrolyts und an der Oberfläche. Bezeichnen wir erstere mit α und letztere mit β, so wäre hiernach:

9) $$V = \iiint V'\alpha\,dx\,dy\,dz + \iint V'\beta\,dS,$$

woselbst $dx\,dy\,dz$ ein Raumelement, dS ein Oberflächenelement des Elektrolyts ist.

Nun beträgt der Wasserstrom innerhalb des Elektrolyts $i\frac{m_e}{\varepsilon e}q(1-z^{\cdot})$, und in Richtung der Coordinatenaxen $\xi\frac{m_e}{\varepsilon e}q(1-z^{\cdot})$, $\eta q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1-z^{\cdot})$, $\zeta q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1-z^{\cdot})$, falls ξ, η, ζ die Componenten sind von i nach x, y, z. Die Wasseransammlung in einer Raumeinheit ist hiernach in Richtung des Stromes i im Element für die Zeiteinheit:

10_1) $$\alpha = -\left[\frac{\partial}{\partial x}\xi q(1-z^{\cdot}) + \frac{\partial}{\partial y}\eta q(1-z^{\cdot}) + \frac{\partial}{\partial z}\zeta q(1-z^{\cdot})\right]\frac{m_e}{\varepsilon e}$$

und der Durchgang an einer Flächeneinheit:

11) $$\beta = -[\xi q(1-z^{\cdot})\cos(n,x) + \eta q(1-z^{\cdot})\cos(n,y) + \zeta q(1-z^{\cdot})\cos(n,z)]\frac{m_e}{\varepsilon e} = -q(1-z^{\cdot})\,i\cos(n,i)\frac{m_e}{\varepsilon e},$$

n bedeutet die Normale der Fläche in die Flüssigkeit hinein in Richtung des Stromes. Für stationäre Verhältnisse ist (Bd. 3, 1, S. 192, Gleich. 48):

12) $$\frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z} = 0,$$

somit auch

$$10_2)\quad \alpha = -\left[\xi\frac{\partial}{\partial x}q(1-z^{\cdot})+\eta\frac{\partial}{\partial y}q(1-z^{\cdot})+\zeta\frac{\partial}{\partial z}q(1-z^{\cdot})\right]\frac{m_e}{\varepsilon e}.$$

Die Grösse q wird selbstverständlich von x, y, z abhängen, weil die Concentration an verschiedenen Stellen verschieden ist, die Grösse $z^{\cdot}$ kann gleichfalls durch die Concentration bestimmt sein (S. 623 ff.). Wir bekommen aber:

$$13_1)\quad V = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\iiint V'\left[\xi\frac{\partial}{\partial x}q(1-z^{\cdot})+\eta\frac{\partial}{\partial y}q(1-z^{\cdot})\right.$$
$$\left.+\zeta\frac{\partial}{\partial z}q(1-z^{\cdot})\right]dx\,dy\,dz-\iint V'q(1-z^{\cdot})\,i\cos(n,i)\,dS.$$

Das dreifache Integral giebt zu Folge Gleichung 12)

$$\iiint\left[\frac{\partial}{\partial x}\{V'\xi q(1-z^{\cdot})\}+\frac{\partial}{\partial y}\{V'\eta q(1-z^{\cdot})\}+\frac{\partial}{\partial z}\{V'\zeta q(1-z^{\cdot})\}\right]$$
$$dx\,dy\,dz-\iiint q(1-z^{\cdot})\left(\xi\frac{\partial V'}{\partial x}+\eta\frac{\partial V'}{\partial y}+\zeta\frac{\partial V'}{\partial z}\right)dx\,dy\,dz.$$

Von diesen beiden Integralen ist nach dem Green'schen Satz das erste dem Flächenintegral entgegengesetzt gleich. Es bleibt also

$$13_2)\quad V = +\frac{m_e}{\varepsilon e}\iiint q(1-z^{\cdot})\left(\xi\frac{\partial V'}{\partial x}+\eta\frac{\partial V'}{\partial y}+\zeta\frac{\partial V'}{\partial z}\right)dx\,dy\,dz.$$

Helmholtz führt nun eine Function, die wir mit Ψ bezeichnen, ein und die definirt ist durch die Gleichungen:

$$14)\quad q(1-z^{\cdot})\frac{\partial V'}{\partial x}=\frac{\partial\Psi}{\partial x},\quad q(1-z^{\cdot})\frac{\partial V'}{\partial y}=\frac{\partial\Psi}{\partial y},\quad q(1-z^{\cdot})\frac{\partial V'}{\partial z}=\frac{\partial\Psi}{\partial z}.$$

Es erfolgt daraus:

$$15)\quad q(1-z^{\cdot})\,dV' = d\Psi$$

und mit Rücksicht abermals auf die Gleichung unter 12) nach bekannten Entwickelungen:

$$13_3)\quad V = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\iint\Psi[\xi\cos(n,x)+\eta\cos(n,y)+\zeta\cos(n,z)]\,dS$$
$$= -\frac{m_e}{\varepsilon e}\iint\Psi i\cos(i,n)\,dS.$$

Nun ist $i,n = \pm 0$ an den Elektroden, sonst aber überall gleich 90°. Bedeuten Ψ_K, Ψ_A den Werth von Ψ an der Kathode bezw. Anode, so wird hiernach:

$$16)\quad V = i(\Psi_K-\Psi_A)\frac{m_e}{\varepsilon e}$$

und nach Gleichung 7):

$$17)\quad P_K-P_A = (\Psi_A-\Psi_K)\frac{m_e}{\varepsilon e}.$$

Da das Elektrolyt zwischen den Elektroden sich schichtenweise ordnet, kann man q, z als nur von einer Variabeln abhängig ansehen,

als welche sich diejenige empfiehlt, von der V' bestimmt ist, nämlich p. Alsdann wird, wenn p_0 einen Anfangswerth angiebt:

18) $$\Psi = \int_{p_0}^{p} q(1 - z^{\cdot}) \frac{dV'}{dp} dp$$

und

19₁) $$P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} \int_{p_K}^{p_A} q(1 - z^{\cdot}) \frac{dV'}{dp} dp.$$

Nach Untersuchungen des Herrn Wüllner kann man die Verminderung des Dampfdruckes über einer Lösung in Folge Anwesenheit eines nicht flüchtigen Stoffes in der Lösung der Concentration des Lösungsmittels, also q, umgekehrt proportional setzen. Verstehen wir unter p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, so wäre also

20) $$p_0 - p = \frac{b}{q}, \quad p = p_0 - \frac{b}{q},$$

wo b eine Constante bedeutet und wir hätten

21) $$P_K - P_A = b\,\frac{m_e}{\varepsilon e} \int_{p_K}^{p_A} (1 - z^{\cdot}) \frac{dV'}{dp} \frac{dp}{p_0 - p}.$$

Die weitere Rechnung hängt dann ab von der Bestimmung von V' als Function von p. Lässt man für den Dampf die Gasgesetze gelten, so hat man isothermisch:

22) $$v = \frac{v_1 p_1}{p},$$

also

23) $$\int_{v}^{v_1} p\,dv = v_1 p_1 \log \frac{p}{p_1},$$

somit nach der Gleichung unter 8):

24) $$V' = v_1 p_1 \left(1 + \log \frac{p}{p_1}\right).$$

Das giebt

25) $$\frac{dV'}{dp} = \frac{v_1 p_1}{p} = v = \frac{R\vartheta_0}{p},$$

also dass wird

26₁) $$P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_1 p_1 \int_{p_K}^{p_A} (1 - z^{\cdot}) \frac{dp}{p(p_0 - p)}$$

$$= \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 p_0 \int_{p_K}^{p_A} (1 - z^{\cdot}) \frac{dp}{p(p_0 - p)},$$

oder auch nach 20):

$$26_2)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 p_0 \int_{q_K}^{q_A} (1 - \varepsilon') \frac{dq}{p_0 q - b} = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 \int_{q_K}^{q_A} (1 - \varepsilon') \frac{dq}{q - q_0},$$

indem noch

$$27)\quad \frac{b}{p_0} = q_0$$

gesetzt ist. Nimmt man für $1 - \varepsilon'$ einen Durchschnittswerth im Elektrolyt an, so wird

$$28)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 (1 - \varepsilon') \log \frac{q_A - q_0}{q_K - q_0}.$$

Für hinlänglich verdünnte Lösungen wachsen q_A und q_K unbeschränkt, q_0 aber ist eine Constante. Für Elemente mit solchen Lösungen hat man also mit hinlänglicher Annäherung

$$29)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 (1 - \varepsilon') \log \frac{q_A}{q_K} = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 (1 - \varepsilon') \log \frac{(c_0)_A}{(c_0)_K},$$

letzteres mit der gleichen Annäherung, wenn wir die Molekelnconcentrationen einführen.

Helmholtz hat eine klassische Anwendung dieser seiner Theorie auf die Versuche von Herrn J. Moser[1]) an Concentrationsketten gemacht. Zunächst bemerkt er, dass

$$30)\quad P_K - P_A > 0, \text{ wenn } q_A > q_K, \quad P_K - P_A < 0, \text{ wenn } q_A < q_K,$$

was auch für die genauere Beziehung unter 26_2) gilt. Ich habe die Untersuchungen des Herrn J. Moser bereits in Bd. 3, 1, S. 445 dieses Werkes erwähnt und hervorgehoben, dass nach ihnen die Beziehungen unter 30) in der That erfüllt sind.

Die Grösse b ist nach Herrn Wüllner's Bestimmungen bei wechselnden Temperaturen nahezu proportional p_0, und da $p_0 v_0$ proportional ϑ ist, so wird $P_K - P_A$ mit steigender Temperatur, sofern ε' sich nicht ändert oder nicht wächst, ansteigen. Für geringe Temperaturänderungen wird $P_K - P_A$ vom Temperaturgang unabhängig sein. Hiernach wäre

$$31)\quad \frac{1}{P_K - P_A} \log \frac{q_A}{q_K} = Const. = \gamma.$$

Statt die q auf ein Aequivalent des wasserfreien Salzes zu beziehen, können wir sie auf eine Gewichtseinheit rechnen; nennen wir sie dann s_A, s_K, so wäre

$$32)\quad \gamma = \frac{1}{P_K - P_A} \log \frac{s_A}{s_K} = Const., \quad P_K - P_A = \frac{1}{\gamma} \log \frac{s_A}{s_K}.$$

Helmholtz führt die Versuchsergebnisse des Herrn Moser für Kupfersulfat an. Demnach ist

[1]) Wiedem. Ann. 3, 216 (1878); 14, 62 (1881).



s_A	s_K	$P_K - P_A$ beob.	γ in Briggischen Logarithmen	$P_K - P_A$ mit Mittelwerth für γ aus 32) ber.	γ nach 34) natürliche Logarithmen
128,5	4,208	27	0,0550	27,4	0,037
128,5	6,325	25	0,0525	23,8	0,035
128,5	8,496	21	0,0562	21,4	0,038
128,5	17,07	16	0,0548	15,8	0,036
128,5	34,22	10	0,0575	10,3	0,038

Die $P_K - P_A$ sind in Tausendtheilen der elektromotorischen Kraft des zur Vergleichung benutzten Daniell gegeben.

Herr **Moser** hat bei der Ausführung der Integration der Gleichung unter 26_2) auch die Abhängigkeit des $\varepsilon^{\cdot}$ von der Concentration in Rücksicht gezogen. Zu diesem Behufe setzte er

$$33)\qquad 1 - \varepsilon^{\cdot} = \alpha + \frac{\beta}{\sigma + s}$$

und bestimmte die Constanten α, β, σ aus den Untersuchungen **Hittorf's** für die betreffenden Elektrolyte. Die Gleichung für σ wird dann

$$34)\ \gamma = \frac{1}{P_K - P_A}\left[\left(\alpha + \frac{\beta}{\sigma + s_0}\right) log\,\frac{s_A - s_0}{s_K - s_0} - \frac{\beta}{\sigma + 1}\, log\,\frac{s_A + \sigma}{s_K + \sigma}\right]\frac{1}{log\, e},$$

wenn die Logarithmen **Briggische** sind, also mit $\frac{1}{log\, e}$ multiplicirt natürliche werden. Für Kupfersulfat ist nach ihm:

$$\alpha = 0{,}636,\quad \beta = 0{,}822,\quad \sigma = 2{,}99,\quad s_0 = 0{,}116.$$

Die Zahlen für das so bestimmte γ sind in der letzten Spalte der obigen Tabelle mitgetheilt. Entsprechende Zahlen liegen von dem Genannten noch vor für Cadmiumjodid und Zinksulfat:

Cadmiumjodid					Zinksulfat				
s_A	s_K	$P_K - P_A$ beob.	γ	$P_K - P_A$ ber.	s_A	s_K	$P_K - P_A$ beob.	γ	$P_K - P_A$ ber.
100	50	4,1	0,0471	4,3	163	34,625	10,7	0,0411	10,8
100	33,33	7,1	0,0444	7,0	163	10,889	18,9	0,0417	19,4
100	20	11,7	0,0441	11,5	163	4,994	25,1	0,0415	25,6
100	10	17,7	0,0458	18,1	163	2,963	31,9	0,0384	30,0
100	6,67	22,3	0,0450	22,4					
100	5	25,4	0,0451	25,6					
100	2,5	35,9	0,0418	33,5					
$\alpha = 0{,}378$; $\beta = 26{,}007$; $\sigma = 28{,}01$; $s_0 = 0{,}05$.					$\alpha = 0{,}634$; $\beta = 1{,}470$; $\sigma = 7{,}616$; $s_0 = 0{,}125$.				

Offenbar wird die Theorie in allen drei Fällen bestätigt.

Helmholtz selbst hat zur Darstellung der Veränderlichkeit von $z^{\cdot}$ andere Formeln angewandt. Für Kupfervitriol setzt er

$$35)\quad 1 - z^{\cdot} = B\frac{s - s_0}{s - \sigma};\ B = 0{,}644,\ s_0 = 0{,}082,\ \sigma = 0{,}7745,$$

dann muss

$$36)\qquad \gamma = \frac{1}{P_K - P_A}\,log\,\frac{s_A - \sigma}{s_K - \sigma}$$

constant sein. Er findet mit den oben angegebenen Daten und Briggischen Logarithmen

$$\gamma = 0{,}05816;\ 0{,}05438;\ 0{,}05802;\ 0{,}05588;\ 0{,}05818,$$

Zahlen, die in der That keinen Gang zeigen.

Für andere Elektrolyte nimmt er andere Darstellungen, so für Zinksulfat:

$$1 - z^{\cdot} = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}s^{-\alpha};\ \mathfrak{A} = 0{,}636,\ \mathfrak{B} = 0{,}18511,\ \alpha = 0{,}28636.$$

Die Formel für γ ist dann

$$37)\qquad \gamma = \frac{1}{P_K - P_A}\left[log\,\frac{s_A}{s_K} - \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}\alpha}\left(s_A^{-\alpha} - s_K^{-\alpha}\right)\right].$$

Für die Ausführung der Berechnung in absoluten Einheiten gilt folgende Bemerkung. Aus der allgemeinen Gleichung unter 26_2) erhellt, dass die Einheiten bestimmt sind durch die von b, v_0 und $(1 - z^{\cdot})$. Da q eine Zahl bedeutet, ist zu Folge Gleichung 20) die Benennung von b gleich der eines Druckes, also $\frac{g}{cm\,.\,sec^2}$. Ferner haben wir als Benennung von v_0 als Volum der Masseneinheit $\frac{cm^3}{g}$. Die Grösse $\frac{m_\epsilon}{\epsilon e}(1 - z^{\cdot})$ ist von der Benennung eines Aequivalentgewichts. Beziehen wir dieses Aequivalentgewicht auf das absolute elektromagnetische Maasssystem, also auf Gramm, Ampère, Secunde, so ist die Benennung

$$\frac{g}{cm^{1/2}\,g^{1/2}\,sec^{-1}\,sec^{+1}} = g^{1/2}\,cm^{-1/2}.$$

Es wird dann die Benennung von

$$P_K - P_A = \frac{g}{cm\,.\,sec^2}\,\frac{cm^3}{g}\,g^{1/2}\,cm^{-1/2} = cm^{3/2}\,g^{1/2}\,sec^{-2},$$

das ist aber die elektromagnetische Benennung, und $P_K - P_A$ drückt sich in absoluten elektromagnetischen Einheiten aus.

Da die gewöhnlich für die Aequivalentgewichte gegebenen Zahlen sich auf 1 Amp. als Stromstärke beziehen, so sind sie mit 10 zu multipliciren. Will man dann noch $P_K - P_A$ in Volt ausgedrückt haben, so muss man das Ergebniss noch mit 10^{-8} multipliciren. Insgesammt also hat man bei Anwendung praktisch-elektromagnetischer Einheiten mit 10^{-7} zu multipliciren. Um auf absolute elektrostatische Einheiten

überzugehen, ist noch weiter mit $^1/_3\,10^{-2}$, insgesammt also mit $^1/_3\,10^{-9}$ zu multipliciren.

Die gleichen Berechnungen können auch für Fälle gelten, in denen die Elektroden nicht aus dem Metall der Salzlösung bestehen, während gleichwohl Polarisation nicht vorhanden ist. Beispielsweise seien sie aus Quecksilber gebildet, welches mit Kalomel (Hg_2Cl_2) überschüttet ist. Das Elektrolyt muss dann einen Bestandtheil des Kalomels enthalten, der Quecksilber in Kalomel überführt, und einen zweiten, der mit Kalomel das Elektrolyt regenerirt. Als solches Elektrolyt kann ein Alkalichlorid dienen. An der Anode wird Chlor frei, welches sich mit dem Quecksilber zu Kalomel verbindet. An der Kathode wird Quecksilber frei, welches sich zu dem Quecksilber daselbst fügt. Ausserdem verbindet sich das Alkalikation mit dem Chlor des Kalomels zu Alkalichlorid. So wächst also die Concentration des Elektrolyts an der Kathode und nimmt sie ab an der Anode. Zugleich nimmt das Quecksilber der Kathode an Menge zu, das Kalomel ab, und findet an der Anodenseite das Gegentheil statt. Man sieht, die Verhältnisse sind zwar nicht so einfach wie im früheren Falle, aber sie entsprechen ihnen völlig. Doch wächst das Kalomel der Anode, und geht in Lösung das Kalomel der Kathode, während die Lösung von Quecksilber in Quecksilber an der Kathode nicht in Betracht kommt. Die Ueberführung geschieht also entgegengesetzt wie im früheren Falle und die Lösung erfolgt durch das Kation, statt durch das Anion. Wir können dem zu Folge die früheren Formeln benutzen, haben jedoch das Zeichen umzukehren und $\varepsilon^{\cdot}$ durch ε' zu ersetzen. Hiernach steht an Stelle der Gleichung 19_1) die

$$19_2)\qquad P_K - P_A = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\int\limits_{p_K}^{p_A} q\,(1-\varepsilon')\,\frac{dV'}{dp}\,dp.$$

Man kann die vorstehenden Berechnungen von Helmholtz mit den gegenwärtigen Mitteln auch anders gestalten. Zunächst ist bei der Berechnung von V' die Boyle-Gay-Lussac'sche Zustandsgleichung benutzt. Allein es ist zu beachten, dass wir nicht die Kenntniss der Grösse V' selbst, sondern diejenige von $\frac{dV'}{dp}$ brauchen. Man kann nun schreiben:

$$38)\quad V' = pv + \int\limits_{v}^{v_1} p\,dv = pv + p_1 v_1 - pv - \int\limits_{v}^{v_1} v\,dp = p_1 v_1 - \int\limits_{p}^{p_1} v\,dp,$$

also wird

$$39)\qquad \frac{dV'}{dp} = v,$$

und es ist, wenn man die Gleichung in der Form 21) giebt:

$$40)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b \int_{p_K}^{p_A} (1 - z^{\cdot}) v \frac{dp}{p_0 - p} = \frac{m_e}{\varepsilon e} \int_{p_K}^{p_A} q (1 - z^{\cdot}) v\, dp.$$

Diese Gleichung ist noch von der Art der Zustandsgleichung unabhängig. Aber für v wäre nun eine genauere Beziehung einzuführen. Das kann mit Hülfe der van der Waals'schen oder der Clausius'schen Gleichung geschehen, die Formeln werden jedoch ungefüge und auch nur durch Näherungsrechnungen brauchbar. Diese sind sehr leicht anzugeben. Es hat aber im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft keinen Werth, darauf einzugehen, da die nöthigen Hülfsgrössen doch nicht bekannt sind.

Der zweite Umstand betrifft die Formel für die Dampfdruckdepression. Als empirische Formel hat die unter 20) nach Wüllner angenommene selbstverständlich höchsten Werth. Es ist aber nicht ohne Interesse, auch die theoretische Beziehung nach van't Hoff zu benutzen.

Wir gehen aus von der Gleichung 19) in Verbindung mit der Gleichung 25) und erhalten, da R sich auf Wasserdampf bezieht, wenn m_0 das Moleculargewicht des Wasserdampfes ist, das dem des flüssigen Wassers gleich angenommen wird:

$$39_2)\quad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{m_e}{m_0} \int_{p_K}^{p_A} q (1 - z^{\cdot}) \frac{dp}{p}.$$

Hierin haben wir in der einfachsten Form der van't Hoff'schen Gleichung zu setzen:

$$41)\quad p_0 - p = p_0 (c_{12} + c_1 + c_2) = p_0 \left(c_{12} + \frac{n_1 + n_2}{n_1} c_1 \right),$$

letzteres, weil $n_2 c_1 = n_1 c_2$ ist, falls eine Molekel des Elektrolyts in n_1 Kationen und n_2 Anionen zerfällt. Für Elektrolyte mit gleichwerthigen Ionen wird

$$42)\quad p_0 - p = p_0 (c_{12} + 2 c_1).$$

Nun noch die Grösse q.

Helmholtz definirt diese Grösse q als die Gewichtstheile Wasser, die mit einem elektrolytischen Aequivalent des Salzes verbunden sind. Und er sagt dann: „Diese $q (1 - z^{\cdot}) i\, dw$“, dw bedeutet ein Flächenelement, „betragende Menge Wasser führt mit sich als aufgelöste Bestandtheile $(1 - z^{\cdot}) i\, dw$ Aequivalente des Kations sowohl als des Anions. Die Elektrolyse treibt durch denselben Querschnitt $z^{\cdot} i\, dw$ des Kation vorwärts und $(1 - z^{\cdot}) i\, dw$ des Anion rückwärts, daher in Summa ein Aequivalent des Kations vorwärts geht und das Anion an seiner Stelle bleibt.“ Hiernach scheint doch angenommen zu sein, dass

die Berechnung der Gewichtstheile Wasser sich nicht bloss auf den noch nicht dissociirten Theil des Elektrolyts bezieht, sondern auch auf die schon vorhandenen Ionen, letztere wieder zum Elektrolyt vereint gedacht. Ist m_0 das Moleculargewicht des Wassers in der Lösung, m_e diejenige des Elektrolyts einschliesslich der zum Elektrolyt vereint gedachten Ionen, so haben wir unter Benutzung früherer Bezeichnungen:

$$43_1)\qquad q = \frac{N_0 m_0}{\left(N_{12} + \frac{N_1 + N_2}{2}\right) m_e},$$

also bekommen wir nach Einführung der Concentrationen:

$$43_2)\qquad q = \frac{c_0}{c_{12} + \frac{c_1 + c_2}{2}} \frac{m_0}{m_e}$$

oder

$$43_3)\qquad q = 2\frac{1 - (c_{12} + c_1 + c_2)}{c_{12} + c_{12} + c_1 + c_2} \frac{m_0}{m_e},$$

somit nach 41):

$$44)\qquad q = 2\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{c_{12} + \frac{p_0 - p}{p_0}} \frac{m_0}{m_e}.$$

Man sieht hieraus, dass theoretisch q nicht, wie nach der empirischen Gleichung 20), proportional ist $\frac{1}{p_0 - p}$. Man kann nicht einmal ohne Weiteres und unter allen Umständen c_{12} eliminiren. Man hat freilich noch eine Gleichung, die Dissociationsgleichung, zur Verfügung. Diese giebt:

$$45)\qquad c_{12}^{-1} c_1^{n_1 + n_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{n_2} K = K',$$

also mit Gleichung 41):

$$46_1)\qquad c_{12}^{-1}\left(\frac{p_0 - p}{p_0} - c_{12}\right)^{n_1 + n_2} = \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1}\right)^{n_1 + n_2} K' = K'',$$

eine Beziehung, aus der man c_{12} nicht allgemein explicit zu berechnen vermag. Für ein und einwerthige Elektrolyte wird aber

$$46_2)\qquad c_{12} + \sqrt{K''}\sqrt{c_{12}} = \frac{p_0 - p}{p_0},$$

also

$$47)\qquad \sqrt{c_{12}} = -\frac{\sqrt{K''}}{2} + \sqrt{\frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{K''}{4}}$$

$$= -\frac{\sqrt{K''}}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{4}{K''}\frac{p_0 - p}{p_0} + 1}\right)$$

und

$$48)\qquad c_{12} = \frac{K''}{4}\left(2 + \frac{4}{K''}\frac{p_0 - p}{p_0} - 2\sqrt{\frac{4}{K''}\frac{p_0 - p}{p_0} + 1}\right).$$

Für hinlänglich verdünnte Elektrolyte wird man c_{12} gegen $\sqrt{K''}\sqrt{c_{12}}$ vernachlässigen dürfen. Dann hat man

$$49)\qquad \sqrt{c_{12}} = \frac{1}{\sqrt{K''}}\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{1}{2\sqrt{K}}\frac{p_0 - p}{p_0}.$$

In erster Näherung ist dann

$$50)\qquad q = \frac{2}{\frac{p_0 - p}{p_0}}\frac{m_0}{m_e}.$$

In zweiter hat man

$$51)\qquad q = 2\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{p_0}}\frac{m_0}{m_e}.$$

In weiterer dritter Annäherung folgt

$$52)\qquad q = 2\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{p_0}\left(1 + \frac{1}{4K}\frac{p_0 - p}{p_0}\right)}\frac{m_0}{m_e}.$$

Sonst hätte man allgemein

$$53)\qquad q = \frac{m_0}{m_e}\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{K + \frac{p_0 - p}{2p_0} - K\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}}$$

und es würde nach 39_2)

$$54)\quad P_K - P_A = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_{p_K}^{p_A}\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{2p_0} + K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right)}(1 - z')\frac{dp}{p}$$

$$= \frac{1}{\varepsilon e}\frac{\bar{R}\vartheta}{p_0}\int_{p_K}^{p_A}\frac{1 - z'}{\frac{p_0 - p}{2p_0} + K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right)}dp.$$

Bleiben wir, da die erste Näherung durch Gleichung 50) nichts Neues bietet, bei der zweiten Näherung stehen, so wäre

$$55)\qquad P_K - P_A = \frac{2}{\varepsilon e}\bar{R}\vartheta\int_{p_K}^{p_A}(1 - z')\frac{dp}{p_0 - p}.$$

Diese Gleichung ist viel einfacher als die in erster Näherung zu gewinnende und der Form nach mit 26_1) zusammenfallende. Sie giebt, so lange $1 - z^{\cdot}$ als von p unabhängig angesehen werden darf:

$$56)\qquad P_K - P_A = 2\,\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})\log\frac{p_0 - p_K}{p_0 - p_A}$$

$$= 2\,\frac{m_0}{\varepsilon e}\,p_0 v_0 (1 - z^{\cdot})\log\frac{p_0 - p_K}{p_0 - p_A}.$$

Drückt man umgekehrt p durch q aus, so ist in zweiter Näherung nach 49)

$$57)\qquad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_{q_K}^{q_A}(1 - z^{\cdot})\frac{dq}{q(L+q)},$$

wo L eine Constante. Unter gleicher Voraussetzung wie für 56) ist

$$58)\qquad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})\log\frac{q_A + L}{q_K + L}.$$

Diese Formel ist zu vergleichen mit der Helmholtzschen unter 28). Dass die Grössen q_0 und L, obwohl beide positiv und einander gleich, mit entgegengesetzten Vorzeichen stehen, darf nicht überraschen, da es sich eben um Näherungsrechnungen handelt. L ist aber gegen q sehr klein.

Ohne Vernachlässigung ergiebt die Integration der Gleichung 54), wenn

$$59)\qquad \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}} = x$$

gesetzt wird,

$$P_K - P_A = -2\,\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})\Big[\log(x - 1)\Big]_{x_K}^{x_A},$$

also ausgeführt

$$60_1)\qquad P_K - P_A = 2\,\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})\left(\log\frac{\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p_K}{p_0}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p_A}{p_0}} - 1}\right).$$

Leicht ist zu erkennen, dass diese Gleichung zu den früheren Näherungsgleichungen, z. B. zu der unter 56) gegebenen, zurückführt. Da wir haben

$$\sqrt{c_{12}} = -\sqrt{K}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right),$$

so können wir auch schreiben:

$$60_2)\qquad P_K - P_A = 2\,\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})\left(\log\frac{\sqrt{(c_{12})_K}}{\sqrt{(c_{12})_A}}\right) = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1 - z^{\cdot})\log\frac{(c_{12})_K}{(c_{12})_A}.$$

Hierin dürfen wir noch c_{12} durch $\frac{1}{K} c_1^2$ ersetzen und bekommen

$$60_3)\qquad P_K - P_A = 2\frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-z^{\cdot})\log\frac{(c_1)_K}{(c_1)_A},$$

oder unter Einführung der Molekelnzahlen

$$61)\qquad P_K - P_A = 2\frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-z^{\cdot})\log\frac{(N_1)_K}{(N_1)_A}.$$

Der Form nach stimmt diese Gleichung überein mit einer, die Herr Nernst angegeben hat und auf die wir noch zurückkommen. Es handelt sich aber lediglich um eine Näherungsgleichung nach der Helmholtz'schen Theorie, und es haben alle Beziehungen von Gleichung 43_2) ab soweit Gültigkeit und Bedeutung, als die van 't Hoff'schen Formeln und die Planck'sche Dissociationslehre Geltung besitzen.

Jahn[1]) hat auf die Helmholtz'schen Gleichungen seine erweiterte Dissociationstheorie angewendet. Setzt man

$$62)\qquad N'_{12} = N_{12} + N_1$$

und lässt bei hinlänglich verdünnten Elektrolyten $N'_{12} + N_1$ gegen N_0 als klein fort, so ergiebt seine Theorie (S. 707 ff.)

$$63)\qquad \frac{N'_{12}+N_1}{N_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{N_1^2}{2N_0}\left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2a'}{N_0}\right) + \frac{N'_{12}N_1}{N_0^2}a',$$

woraus folgt

$$64)\qquad \frac{p}{p_0} = 1 - \frac{N'_{12}+N_1}{N_0} + \frac{N_1^2}{2N_0}\left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2a'}{N_0}\right) + \frac{N'_{12}N_1}{N_0}\frac{a'}{N_0}.$$

Nun ist gleichfalls nach seiner Theorie die Dissociationsgleichung (S. 717)

$$65)\qquad \frac{N_1^2}{N'_{12}-N_1}e^{-\left[\frac{N'_{12}}{N_0}a' + N_1\left(\frac{b'}{N_0}-\frac{2a'}{N_0}\right)\right]} = K'.$$

Daraus folgt

$$66)\qquad N'_{12}+N_1 = \frac{N_1\left\{N_1 e^{-\left[N'_{12}\frac{a'}{N_0} + N_1\left(\frac{b'}{N_0}-\frac{2a'}{N_0}\right)\right]} + 2K'\right\}}{K'}.$$

Wir bilden das Differential von p und haben zunächst:

$$67)\qquad \frac{dp}{p_0} = -\frac{d(N'_{12}+N_1)}{N_0} + \frac{N_1\,dN_1}{N_0}\left(\frac{b'}{N_0}-\frac{2a'}{N_0}\right) + \frac{N_1\,dN'_{12}}{N_0}\frac{a'}{N_0} + \frac{N'_{12}\,dN_1}{N_0}\frac{a'}{N_0}.$$

Nach Gleichung 65) ist aber, wenn x den Exponenten von e bedeutet,

$$d(N'_{12}+N_1) = \frac{2N_1e^{-x}+2K'}{K'}dN_1 - \frac{N_1^2}{K'}e^{-x}\left[\frac{a'}{N_0}dN'_{12} + \left(\frac{b'}{N_0}-\frac{2a'}{N_0}\right)dN_1\right]$$

---

[1]) Ich citire nach Grundriss für Elektrochemie S. 345 (1905).

oder nach 65) und 66):

68) $$d(N'_{12}+N_1) = 2\frac{N'_{12}}{N_1}dN_1 - (N'_{12}-N_1)\left[\frac{a'}{N_0}dN'_{12} + \left(\frac{b'}{N_0}-\frac{2a'}{N_0}\right)dN_1\right].$$

Demnach wird

69) $$\frac{dp}{p_0} = -\frac{2N'_{12}}{N_0 N_1}dN_1 + \frac{N'_{12}}{N_0}\left(\frac{b'}{N_0}-\frac{a'}{N_0}\right)dN_1 + \frac{N'_{12}dN'_{12}}{N_0}\frac{a'}{N_0}.$$

Jahn ersetzt nun p_0 durch p. Er erhält dann

70) $$\frac{dp}{p} = -\frac{N'_{12}}{N_0 N_1}\left[2+\frac{N_1}{N_0}(a'-b')\right]dN_1 + \frac{N'_{12}}{N_0}\frac{a'}{N_0}dN'_{12},$$

oder, indem die Concentration

71) $$\frac{N'_{12}}{N_0} = c'_{12}$$

eingeführt wird:

72) $$\frac{1}{c'_{12}}\frac{dp}{p} = -\left[2+\frac{N_1}{N_0}(a'-b')\right]\frac{dN_1}{N_1} + \frac{a'}{N_0}dN'_{12}.$$

Nun definirt Jahn für ein und einwerthige Elektrolyte die Grösse q durch

73) $$q = \frac{N_0}{N'_{12}}\frac{m_e}{m_0} = \frac{N_0}{N_{12}+N_1}\frac{m_e}{m_0} = \frac{1}{c'_{12}}\frac{m_e}{m_0}.$$

Das entspricht also dem unter 43_1) gegebenen Werth. Man bekommt aber

74_1) $$P_K - P_A = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_K^A (1-\mathfrak{z})\left\{-\left[2+\frac{N_1}{N_0}(a'-b')\right]\frac{dN_1}{N_1} + \frac{a'}{N_0}dN'_{12}\right\}$$

oder

74_2) $$P_K - P_A = -\frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\mathfrak{z})\left\{2\log\frac{(N_1)_A}{(N_1)_K} + \frac{2}{N_0}(a'-b')\right.$$
$$\left.[(N_1)_A-(N_1)_K] - \frac{a'}{N_0}[(N_{12})_A-(N_{12})_K]\right\}.$$

Für $a' = b' = 0$ folgt die Gleichung 61).

Es muss auffallen, dass trotz Einführung der Dissociationsgleichung doch die Dissociationsgrösse in der Jahn'schen Schlussformel gar nicht enthalten ist. Das liegt an der Ersetzung des p_0 durch p, die doch wohl nicht zulässig ist, denn die ganze Helmholtz'sche Deduction beruht ja gerade auf der Ansicht, dass der Dampfdruck über der Lösung an verschiedenen Stellen verschieden ist, sonst wäre ja von vornherein angenommen, dass die Concentration durch das ganze Elektrolyt die gleiche ist.

Ferner ist bei der Differentiation der Gleichung 64) überall N_0 als constant angesehen, während es doch in gleicher Weise variabel

ist wie N'_{12} oder N_1. Endlich steht überhaupt überall N_0 für $N_0 + N'_{12} + N_1$ und ist K' eigentlich $K(N_0 + N'_{12} + N_1)$. Wenn man all' diese Umstände beachtet, kann man zu keiner anderen Formel gelangen, als die hier dargelegte Theorie, ohne die Jahn'sche Erweiterung der Planck'schen Dissociationslehre, ergiebt.

Auf das Verhältniss all' der zuletzt abgeleiteten Formeln, die übrigens nichts weiter bedeuten, als Modificationen der Helmholtz'schen Formeln, und nur mit Unrecht, wie es geschieht, auf den Namen anderer Autoren getauft werden können, komme ich später zu sprechen.

Hier bemerke ich nur noch, dass, wenn $\varepsilon^{\cdot}$, ε' die Werthigkeiten der Ionen darstellen:

$$\varepsilon = \frac{n_1 \varepsilon^{\cdot} + n_2 \varepsilon'}{2}$$

zu setzen ist, als Werthigkeit des Elektrolyts.

Ich gehe jetzt über zu der allgemeinen Theorie, die Helmholtz gegeben hat. Er knüpft an den Begriff der von ihm in ihrer ausserordentlichen Bedeutung erkannten freien Energie an.

Wenn U die innere Energie eines Systems bedeutet, P irgend welche Kräfte sind, welche für den Zustand des Systems entscheidende Parameter $\mathfrak{p}$ variiren, so dass die Arbeiten dieser Kräfte durch $P\,d\,\mathfrak{p}$ dargestellt werden können, so hat man

$$75)\qquad J\,d\,Q = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\,\vartheta + \sum_a \left(P_a + \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}_a}\right) d\,\mathfrak{p}_a$$

und für umkehrbare Vorgänge weiter

$$76)\qquad \frac{J\,d\,Q}{\vartheta} = d\,S = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\,\vartheta + \sum_a \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{p}_a} d\,\mathfrak{p}_a,$$

woraus für isothermische Aenderungen die uns schon bekannte Beziehung zwischen freier Energie

$$77)\qquad F = U - J\vartheta S$$

und Kraft folgt

$$78)\qquad P_a = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathfrak{p}_a}\right)_\vartheta,$$

„d. h. bei allen in constant bleibender Temperatur vorgehenden Uebergängen stellt die Function F den Werth der potentiellen Energie oder des Ergals dar".

Man hat dann ausserdem die ebenfalls schon mitgetheilten Beziehungen

$$79)\qquad \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_\mathfrak{p} = -J S$$

und

$$80)\qquad F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_\mathfrak{p} = U.$$

Zuletzt noch

81) $$\vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\right)_{\mathfrak{p}} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{\mathfrak{p}} = -J\Gamma.$$

Γ ist eine Wärmecapacität bei constant gehaltenem Parameter $\mathfrak{p}$. Um die Kräfte berechnen zu können, kommt also alles auf die Ermittelung der freien Energie an.

Nun sei eine Stromquelle gegeben, durch die eine elektromotorische Kraft P die Menge Elektricität de treibt. Die Arbeit ist dann $P\,de$. Nennen wir noch die Wärmemenge, die gleichzeitig der Stromquelle zuzuführen ist, damit ihre Temperatur ϑ erhalten bleibt, dQ, so haben wir

82) $$J\,dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial e} + P\right)de,$$

indem wir die innere Energie der Stromquelle als von Temperatur und Elektricitätsdurchgang abhängig ansehen. Ist die Stromquelle eine umkehrbare, so wird zugleich

83) $$\frac{J\,dQ}{\vartheta} = dS = \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial e}\,de$$

und wir bekommen, wie unter 78)

84) $$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial e}\right)_{\vartheta}.$$

Also ist die elektromotorische Kraft eines Elements allgemein bestimmt durch die freie Energie der in ihm sich abspielenden Vorgänge, nicht durch die Energie selbst, wie die frühere Thomson-Helmholtz'sche Theorie voraussetzte (S. 851).

Zugleich erhält man, da der Vorgang isothermisch sein soll:

85) $$\vartheta\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\,de = J\,dQ,$$

wodurch die Wärme bestimmt ist, die dem Element zuzuführen ist, damit seine Temperatur constant bleibt; eine Wärme, die selbstverständlich nicht mit der Joulewärme verwechselt werden darf, und die umkehrbar ist.

Helmholtz wendete seine Formeln zunächst auf ein gekoppeltes System zweier Kalomelelemente mit verschieden concentrirtem Elektrolyt an. Wie die Vorgänge in einem solchen Element sich abspielen, ist schon gesagt (S. 871). Sei nun in einer Raumeinheit der Lösung an irgend einer Stelle des Elements die Menge Wasser w, die Menge Salz s, so wird die freie Energie an gleicher Stelle eine Function auch von

86) $$h = \frac{w}{s}$$

sein.

Die Grössen P sind nicht die elektromotorischen Kräfte der beiden Elemente, also nicht die Kräfte bei offenen Elementen, sondern die in diesen unter den gegebenen Umständen treibenden Kräfte, die von jenen Kräften infolge der durch den Stromdurchgang veranlassten besonderen Verhältnisse an den Elektroden durchaus verschieden sein können [1]). Man kann sie aber von jenen bei beiden Elementen in gleicher Weise abweichen lassen und so allerdings, wie geschehen, $P_{h_1} - P_{h_0}$ als elektromotorische Kraft der beiden Elemente zusammen bezeichnen.

Aus Herrn J. Moser's Versuchen über die Dampfspannung über Zinkchloridlösungen leitet Helmholtz für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ als Werthe ab, die für 20,2° C. und Millimeter Wasserdruck gelten,

$$\mathfrak{A} = 4.17{,}1608, \quad \mathfrak{B} = 16.1{,}9559$$

und theilt folgende Tabelle zur Beurtheilung der Formel 101) mit, wobei p_0 mit 239,79 angesetzt ist.

$4\frac{1}{h}$	$p_0 - p$ berechnet	$p_0 - p$ beobachtet	Differenz
1	19,127	19,50	+ 0,373
2	42,145	39,83	— 2,315
3	69,085	69,87	+ 0,785
4	99,938	101,9	+ 1,962
5	134,701	133,6	— 1,101

Mit den Werthen für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ ergiebt sich

$$\alpha = 0{,}24545, \quad \beta = 0{,}53171.$$

Ferner setzt Helmholtz für a, den damaligen Ermittelungen entsprechend, auf Ampère, Gramm und Secunde bezogen

$$a = 0{,}0011363\,\frac{136}{216} = 0{,}00071545$$

an. Wir müssen jetzt annehmen

$$a = 0{,}0011181\,\frac{135{,}8}{215{,}3} = 0{,}00070518.$$

Für $p_0 v_0$ ist der bei 0° geltende theoretische Werth $\frac{\overline{R}\,273}{18}$ angenommen mit $1{,}25985 \times 10^9$, mit unseren Zahlen haben wir $1{,}257156 \times 10^9$, demnach wäre $a p_0 v_0 = 8{,}8652 \times 10^5$, während die Zahl nach Helmholtz geben würde $9{,}01360 \times 10^5$. Seine Zahlen für die berechnete elektromotorische Kraft wären also im Verhältnis von 1,017 zu 1 zu verkleinern. Indem man alles zu Mitteln vereinigt, bekommt man für $h_1 = 9{,}1992$ und $h_0 = 0{,}8$ zwischen 17,7° C. und 21° C. als-

[1]) Hierauf hat Herr Planck hingewiesen.

Elektromotorische Kraft	
beob.	ber.
0,11541	0,11827

was wohl, Angesichts der so schwierigen Ermittelungen und so unsicheren Rechnungselemente als ausgezeichnete Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung angesehen werden kann.

Wenn man auch hier von den Dissociationsgleichungen Gebrauch machen will, ist Folgendes zu beachten. Man hat für ein binäres Elektrolyt

$$104)\qquad h = \frac{w}{s} = \frac{m_0}{m_e}\frac{N_0}{N_{12} + \frac{N_1 + N_2}{2}} = \frac{m_0}{m_e}\frac{c_0}{c_{12} + \frac{c_1 + c_2}{2}}$$

$$= 2\frac{m_0}{m_e}\frac{1-(c_{12} + c_1 + c_2)}{c_{12} + c_{12} + c_1 + c_2}$$

also wie früher für die Grösse q. Entsprechend der Gleichung 53) wäre dann

$$105)\qquad h = \frac{m_0}{m_e}\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{2p_0} + K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right)}.$$

Wir bleiben aber bei der Beziehung unter 104) und fügen noch für ein und einwerthige Elektrolyte hinzu die Gleichungen (S. 874)

$$106)\qquad c_{12} = K\left(2 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p} - 2\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right).$$

$$107)\qquad c_1 = c_2 = \sqrt{c_{12}}\sqrt{K} = -K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right).$$

$$108)\qquad \frac{p_0 - p}{p_0} = c_{12} + c_1 + c_2 = c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K},$$

woraus folgt

$$109)\qquad p = p_0[1 - (c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K})],$$

$$110)\qquad h = \frac{m_0}{m_e}\cdot\frac{1 - (c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K})}{c_{12} + \sqrt{c_{12}}\sqrt{K}}$$

und

$$111)\qquad \frac{\partial \log p}{\partial h}dh = -\frac{c_{12} + \sqrt{c_{12}}\sqrt{K}}{c_{12}[1 - (c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K})]}\frac{\partial c_{12}}{\partial h}dh,$$

somit

$$112)\qquad h\frac{\partial \log p}{\partial h}dh = -\frac{m_0}{m_e}\frac{1}{c_{12}}\frac{\partial c_{12}}{\partial h}dh = -\frac{m_0}{m_e}d\log c_{12}.$$

Hiernach hätten wir die so einfache Beziehung

$$113)\quad P_{h_1} - P_{h_0} = \frac{m_0}{m_e} a \frac{\vartheta}{\vartheta_0} p_0 v_0 \log \frac{(c_{12})_0}{(c_{12})_1} = 2 \frac{m_0}{m_e} a \frac{\vartheta}{\vartheta_0} p_0 v_0 \log \frac{(N_1)_0}{(N_1)_1}$$

$$= 2 \frac{m_0}{m_e} a R \vartheta \log \frac{(N_1)_0}{(N_1)_1} = 2 \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{(N_1)_0}{(N_1)_1} = 2 \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{(c_1)_0}{(c_1)_1},$$

welche letzteren Darstellungen wieder soweit einer Nernst'schen Darstellung entsprechen. Die Gleichungen stimmen in der Form mit den S. 876 unter 60_2) u. f. angegebenen.

Man kann aus der Gleichung für h den Werth von c_{12} ermitteln und bekommt

$$114)\quad \sqrt{c_{12}} = -\frac{\sqrt{K}}{2} \frac{h'+2}{h'+1} + \sqrt{\frac{1}{h'+1} + \frac{K}{4}\left(\frac{h'+2}{h'+1}\right)^2}, \quad h' = h \frac{m_e}{m_0}$$

somit

$$115_1)\quad P_{h_1} - P_{h_0} = 2 \frac{m_0}{m_e} a R \vartheta \log \frac{-\frac{\sqrt{K}}{2} \frac{h_0'+2}{h_0'+1} + \sqrt{\frac{1}{h_0'+1} + \frac{K}{4}\left(\frac{h_0'+2}{h_0'+1}\right)^2}}{-\frac{\sqrt{K}}{2} \frac{h_1'+2}{h_1'+1} + \sqrt{\frac{1}{h_1'+1} + \frac{K}{4}\left(\frac{h_1'+2}{h_1'+1}\right)^2}}$$

oder

$$115_2)\quad P_{h_1} - P_{h_0} = 2 \frac{m_0}{m_e} a R \vartheta \left\{ \log \frac{\frac{h_0'+2}{h_0'+1}}{\frac{h_1'+2}{h_1'+1}} + \log \frac{\sqrt{1 + \frac{4}{K} \frac{h_0'+1}{(h_0'+2)^2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4}{K} \frac{h_1'+1}{(h_1'+2)^2}} - 1} \right\}$$

Noch macht Helmholtz auf folgende Beziehungen aufmerksam.

Die Differentiation der Gleichung 90) nach ϑ und Multiplication mit ϑ ergiebt

$$116)\quad \vartheta \frac{\partial^2 P}{\partial h \, \partial \vartheta} = \vartheta a h \frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h) \frac{\partial F'}{\partial \vartheta}\right]$$

Zieht man diese Gleichung von Gleichung 90) ab, so wird

$$117)\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = a h \frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h)\left(F' - \vartheta \frac{\partial F'}{\partial \vartheta}\right)\right]$$

oder zufolge Gleichung 91)

$$118)\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = a h \frac{\partial}{\partial h} \frac{\partial}{\partial w}\left(F' - \vartheta \frac{\partial F'}{\partial \vartheta}\right)$$

und wegen 80)

$$119)\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = a h \frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right)_\vartheta .$$

$\left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right)_\vartheta$ bedeutet aber die bei Verdünnung mit einer Masseneinheit

Wasser zur Constanthaltung der Temperatur zuzuführende Wärme, also $W = -\left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right)_\vartheta$ die bei dieser Verdünnung entstehende Wärme. Wir haben aber

$$\frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = -ah\frac{\partial W}{\partial h}. \tag{120}$$

Ist eine Verdünnungswärme nicht vorhanden (Bd. 3, 1, S. 101), so wird hiernach

$$\frac{\partial P}{\partial h} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right), \tag{121}$$

somit

$$\frac{\partial P}{\partial h} = C\vartheta. \tag{122}$$

Da für reines Wasser $W = 0$ ist, muss (zuletzt wenigstens) $\frac{\partial W}{\partial h} \lesseqgtr 0$ sein, je nachdem W positiv ist oder negativ, also Wärme entsteht oder verschwindet. Also bekommen wir nach 120)

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} > \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right), \quad W > 0$$

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} < \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right), \quad W < 0$$

d. h., wenn Verdünnungswärme überhaupt vorhanden ist, muss $\frac{\partial P}{\partial h}$ langsamer wachsen als die Temperatur, sofern durch die Verdünnung Wärme erzeugt wird, und rascher, wenn dabei Wärme absorbirt wird.

Ferner hat man nach Gleichung 96)

$$\frac{\partial P}{\partial h} - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} = ahv\frac{\partial p}{\partial h} - \vartheta ah \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(v\frac{\partial p}{\partial h}\right) \tag{123}$$

und wenn

$$v = \frac{\vartheta}{p}\frac{p_0 v_0}{\vartheta_0}$$

gesetzt wird,

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial h} - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} &= ah\frac{p_0 v_0 \vartheta}{\vartheta_0}\left(\frac{\partial \log p}{\partial h} - \frac{\partial}{\partial \vartheta}\vartheta\frac{\partial \log p}{\partial h}\right) \\ &= -ah\frac{\vartheta^2}{\vartheta_0}p_0 v_0 \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial \log p}{\partial h}.\end{aligned} \tag{124}$$

Nach Gleichung 120) ergiebt sich somit

$$\frac{\partial W}{\partial h} = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0}\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial h}\frac{\partial \log p}{\partial \vartheta} \tag{125}$$

und da $W = 0$ sein muss, für $h = \infty$

126) $$W = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0} \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{p}{p_0},$$

die bekannte Kirchhoff'sche Gleichung für die Verdünnungswärme.

Wir gehen nochmals zurück auf die Hauptgleichungen. Sie gelten, wie alle Formeln, für umkehrbare Elemente und umkehrbare Vorgänge. Ersteres bedingt, dass die Elemente nicht polarisirbar sind, und dass die in ihnen sich abspielenden Umsetzungen und Bewegungen als solche umkehrbar sind. Sofern nichtumkehrbare Umsetzungen und Bewegungen bestehen (S. 864), müssen diese so geringfügige Energien verwandeln, dass von ihnen abgesehen werden kann. Letzteres verlangt Elemente von sehr geringem Widerstande oder von geringer Stromentwickelung, damit die Joulewärme zu vernachlässigen ist. Alsdann hat man nach Gleichung 85) als Wärme, die bei Durchsendung einer Elektricitätseinheit die Temperatur constant erhält,

127) $$\frac{J\,d\,Q}{d\,e} = \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$$

und für eine Elektricitätsmenge e und eine Zeit t, wenn das elektrochemische Aequivalent des Elektrolyts wie bisher mit a bezeichnet wird,

128) $$Q' = \frac{1}{J}\, i\, a\, t\, \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}.$$

Diese dem Element zuzuführende Wärme negativ genommen $(-Q')$, ist die „secundäre Wärme“, von der wir schon eingehend gesprochen haben (S. 839 ff.). Ist die Stromarbeit eines Elements beim Durchgang eines Stromes grösser als die Energie aller chemischen Umsetzungen, so dass die bei diesen Umsetzungen verschwundenen actuellen Energien die dabei entstandenen übertreffen, so muss Q' negativ sein, d. h. es muss dem Element Wärme zugeführt werden, wenn seine Temperatur erhalten bleiben soll. Anderenfalls ist Q' positiv und dem Element ist Wärme zu entziehen. Unter gleichen Umständen steigt die elektromotorische Kraft des Elements mit der Temperatur oder fällt sie. Gleich sind Stromenergie und chemische Energie nur im absoluten Nullpunkt der Temperatur oder wenn die elektromotorische Kraft von der Temperatur nicht abhängt. Das wäre also die Bedingung für die ältere Thomson'sche Theorie.

Die obige Helmholtz'sche Gleichung ist zuerst von Herrn Czapski[1]) geprüft worden. Q' ergiebt sich einerseits aus den Wärmen bei den chemischen Umsetzungen im Element, andererseits aus der Grösse $\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$. Die Wärmen der chemischen Umsetzungen entnahm der Genannte den Bestimmungen von J. Thomsen, die Aenderung der elektro-

[1]) Wiedem. Ann. 21, 209 (1884).



motorischen Kraft mit der Temperatur bestimmte er selbst für einige Elemente. Als Stromeinheit wurde diejenige genommen, durch die in einer Secunde ein elektrochemisches Aequivalent zersetzt wird. Sie beträgt (S. 806) 193 050 praktische elektromagnetische Stromeinheiten. Nennen wir die resultirende Gesammtwärme der chemischen Umsetzungen als entwickelte Wärme $\overline{Q}$, so ist hiernach, wenn P in Volt ausgedrückt wird, in Grammcalorien für ein Grammäquivalent

$$0{,}2362 \times 193050\, P - \overline{Q}$$
$$= 0{,}2362 \times 193050\, \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$$

oder für ein Milligrammäquivalent

$$Q' = 45{,}600\, P - \overline{Q}$$
$$= 45{,}600\, \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}, \quad \alpha' = 45{,}600.$$

Da die chemischen Wärmen in den meisten Fällen nur schätzungsweise haben berechnet werden können, weil die Ermittelungen J. Thomsen's sich nicht auf die bei den Versuchen waltenden Verhältnisse (Concentration, Temperatur) beziehen, konnte auch nur eine rohe Vergleichung der betreffenden Energien stattfinden.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse, darin $K_1 = 1{,}0884$ Volt (siehe nebenstehend).

Element	Temperatur °C.	P	$\frac{\partial P}{\partial \vartheta}$	Stromarbeit	Chemische Wärme	Q'	$\alpha' \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$
$Zn \mid ZnCl_2Aq \mid AgCl \mid Ag$ ($\delta = 1{,}2466$)	16	$0{,}9057\, K_1$	$-0{,}000\,24\, K_1$	44,9	$< 54 > 39$	< -9	$-3{,}4$
$Zn \mid ZnCl_2Aq \mid AgCl \mid Ag$ ($\delta = 1{,}7373$)	17	$0{,}8108\, K_1$	$-0{,}000\,20\, K_1$	40,2	$< 54 > 39$	< -14	$-2{,}8$
$Zn \mid ZnCl_2Aq \mid AgCl \mid Ag$ ($\delta = 1{,}7373$)	19	$0{,}9197\, K_1$	$-0{,}000\,36\, K_1$	45,2	$< 54 > 39$	< -9	$-5{,}1$
$Fe \mid FeCl_2Aq \mid ACl \mid Ag$	20	$0{,}6743\, K_1$	$+0{,}000\,66\, K_1$	33,4	17,4	$+16$	$+9{,}5$
$Fe \mid FeCl_2Aq \mid AgCl \mid Ag$ (conc.)	16	$0{,}5525\, K_1$	$+0{,}000\,85\, K_1$	27,3	$< 17{,}4$	$> +10$	$+12$

Von einer Uebereinstimmung der beiden letzten Zahlenreihen kann nicht wohl gesprochen werden, höchstens, dass sie parallel gehen, wird man behaupten dürfen. Die Theorie entspräche also nicht der Erfahrung. Herr Czapski

erwähnt noch, dass auch die Kalomelelemente nach dem Typus $Zn|ZnHal_2|Hg_2Hal_2|Hg$, deren elektromotorische Kraft eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweist, gleichwohl bedeutende Differenzen zwischen der Stromenergie und der resultirenden chemischen Energie besitzen, nämlich zwischen + 17 und + 30, während die Grösse $\alpha' \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$ nur zwischen + 1,5 und + 8 höchstens liegt.

Diese Schwierigkeit für die so constanten und leicht zu übersehenden Kalomelelemente löste sich aber, als Herr Nernst[1]) nachwies, dass die hier in Betracht kommenden chemischen Wärmen der Quecksilberverbindungen von J. Thomsen nicht zutreffend bestimmt waren. Er giebt dann folgende Zusammenstellung für die beobachtete und die nach der Helmholtz'schen Gleichung berechnete elektromotorische Kraft in $^1/_{1000}$ Volt.

Element	Beob.	Berechnet mit $\overline{Q}$ nach	
		J. Thomsen	Nernst
$Zn \mid ZnCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	+ 1010	+ 604	+ 1004
$Zn \mid ZnBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$	1010	453	853
$Zn \mid ZnJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	700	242	642
$Cd \mid CdCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	654	213	613
$Cd \mid CdBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$	750	+ 144	544
$Cd \mid CdJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	+ 445	− 90	+ 310
$Cu \mid CuBr_2 \mid Hg_4Br_2 \mid Hg$	0	− 550	− 150

Die Zahlen der vierten Spalte stimmen mit denen der zweiten bei weitem besser als die der dritten.

Die Wärmen nach Herrn Nernst's Ermittelungen sind übrigens

$Hg + 2Cl = HgCl_2 + 53{,}2$
$Hg_2 + Cl_2 = Hg_2Cl_2 + 62{,}6$
$Hg + 2J = HgJ_2 + 24{,}3$
$Hg_2 + J_2 = Hg_2J_2 + 28{,}4$
$Hg + 2Br = HgBr_2 + 40{,}5$

$Hg_2 + Br_2 = Hg_2Br_2 + 16{,}0$
$Hg + Br = HgBr + 24{,}5$
$2Hg + O = Hg_2O + 22{,}2$
$Hg + O = HgO + 20{,}7$

Ein Theil der hier und in den übrigen Versuchsreihen noch vorhandenen Abweichungen wird zweifellos darin begründet sein, dass die Abhängigkeit der chemischen Energien von der Temperatur nicht berücksichtigt werden konnte. Herr Czapski hebt deshalb mit Recht hervor, dass immer eine Temperatur für die Berechnung von P und $\frac{\partial P}{\partial \vartheta}$ wird angegeben werden können, bei der Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung vorhanden ist, da $\overline{Q}$ immer als Constante gerechnet wird. Wäre $\overline{Q}$ auch in Wirklichkeit constant, so müsste

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 23 (1888).



$$\alpha' P - \alpha' \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \bar{Q} = const$$

sein, woraus folgen würde

$$P = \frac{\bar{Q}}{\alpha'} + B\vartheta \tag{129}$$

und B eine Constante wäre. Diese Gleichung aber ist nicht erfüllt. Nicht einmal als eine lineare Function der Temperatur kann P immer dargestellt werden, in mehreren Fällen trat die Nothwendigkeit einer quadratischen Function hervor. Hierauf ist schon in Bd. 3, 1, S. 462 dieses Werkes hingewiesen.

Zu keinem anderen Ergebniss ist Herr Gockel in seinen zum Theil schon dargelegten Untersuchungen (S. 845 ff.) gelangt. Auch er findet die Helmholtz'sche Theorie durch die Erfahrung wesentlich nur qualitativ bestätigt, quantitativ entspricht sie der Erfahrung nur in einzelnen Fällen. Dagegen hat Jahn in seinen schon ebenfalls (S. 845 ff.) verwendeten Untersuchungen eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung festgestellt. Er nennt die Wärme

$$-Q' = \bar{Q} - \alpha' i P = -\alpha' i \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} \tag{130}$$

die Helmholtzwärme und findet in Grammcalorien für Milligrammäquivalent bei gewöhnlicher Temperatur:

Element	$\bar{Q}$	$a i P$	Differenz	$-\alpha' i \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$
Daniell	50,11	50,53	− 0,42	− 0,43
$Cu \mid CuAc_2 \mid PbAc_2 \mid Pb$	17,53	21,68	− 4,15	− 4,78
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 100\ Aq \mid Zn$	52,05	46,91	+ 5,14	+ 5,08
„ | „ | „ + 50 „ | „	48,91	46,29	+ 2,62	+ 2,61
„ | „ | „ + 25 „ | „	46,99	44,33	+ 2,66	+ 2,51
$Ag \mid AgBr \mid ZnBr_2 + 25\ Aq \mid Zn$	39,76	38,28	+ 1,48	+ 1,33

Die Zahlen der beiden letzten Spalten sind als einander fast gleich anzusehen.

Ebenso günstig für die Theorie sind die Untersuchungen des Herrn Streintz[1]) an Secundärelementen. Die Helmholtzwärme ergiebt sich in zwei Fällen, ermittelt aus chemischer Wärme und Stromenergie, zu 4,28 und 4,05, berechnet aus der Helmholtz'schen Formel zu 4,05 und 3,92.

Wie vieles bei den Berechnungen von den angenommenen Re-

---

[1]) Wiedem. Ann. 49, 564 (1893).

actionen abhängt, zeigt Herr Cohen [1]) an dem Clarkelement. Die gewöhnlich vorausgesetzte Reaction ist hier

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + ZnSO_4.$$

Die Bildungswärmen für $ZnSO_4$ in Grammcalorien für eine Grammmolekel ist nach J. Thomsen 230090, die von Hg_2SO_4 nach Varet 175000, also wäre nach der obigen Reactionsgleichung die Wärmetönung 55090. Da sich möglicher Weise nicht $ZnSO_4$ bildet, sondern $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ und bei der Hydratisirung von $ZnSO_4$ mit 7 Molekeln Wasser nach J. Thomsen's Versuchen 22690 Calorien entwickelt werden, könnte der Wärmeeffect auch 77780 betragen. Nun ist dieser Wärmeeffect nach der Helmholtz'schen Theorie auch gleich $P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$ in Calorien ausgedrückt. Bei 18° C. ist nach Bestimmungen von mehreren Forschern im Durchschnitt $P = 1{,}4291$ Volt und $\frac{\partial P}{\partial \vartheta} = -0{,}001235$ Volt. Also haben wir $\bar{Q} = 2 \times 0{,}2362 \times 96540 \times 1{,}7885 = 2 \times 40783 = 81566$, welche Zahl selbst von der ihr am nächsten liegenden der beiden obigen Zahlen noch um 3756 Calorien abweicht. Nimmt man aber mit Herrn Cohen als Reactionsformel unterhalb 39° C. an

$$Zn + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4 + A\,H_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{A}{A-7}(ZnSO_4 + 7\,H_2O),$$

und oberhalb 39° C.

$$Zn + \frac{6}{a-6}(ZnSO_4 + a\,H_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{a}{a-6}(ZnSO_4 + 6\,H_2O),$$

so findet der Genannte als chemische Wärmetönung 81127 bezw. 75159, während aus den elektrischen Bestimmungen, berechnet nach Herrn Jäger, im ersten Fall man 81490 erhält, und nach Herrn Barnes im zweiten Fall 75677, so dass die Theorie in vollen Einklang mit der Erfahrung tritt. Die Grössen A, a bedeuten übrigens die Zahl Molekeln Wasser, welche, bei der betreffenden Temperatur, in der Lösung neben einer Molekel $ZnSO_4$ sich befinden.

Genauer wollen wir weiter die Untersuchung des Herrn Dolezalek [2]) für solche Elemente verfolgen, weil sie eine erweiterte Anwendung der Helmholtz'schen Theorie enthalten. Als Reactionsgleichung im Bleiaccumulator ist angenommen:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O,$$

von links nach rechts bei Entladung, von rechts nach links bei Ladung. Nun werden zwei solche Accumulatoren (wie bei Helmholtz zwei Kalomelelemente) I, II mit verschieden concentrirter Säure entgegen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 62 (1900). — [2]) Wiedem. Ann. 69, 894 (1898).



gesetzt gekoppelt. I soll sich entladen, II ladet sich dann. Soviel an Stoffen PbO_2, Pb, $PbSO_4$ in dem einen verbraucht wird, bildet sich in dem anderen. Als stromliefernder Vorgang dient also allein gleichsam „die Ueberführung von H_2SO_4 von I nach II und von H_2O von II nach I", d. h. die Concentrirung der Schwefelsäure in II und die Verdünnung in I.

Es sei die Wärme, welche beim Vermischen von a Grammmolekeln H_2SO_4 mit b Grammmolekeln H_2O entsteht, gleich W. Wächst also die Concentration einer Schwefelsäurelösung um $d\,a$ Grammmolekeln H_2SO_4, so steigt W an um $\frac{\partial W}{\partial a} d\,a$. Nimmt sie durch Zuführung von $d\,b$ Grammmolekeln H_2O ab, so steigt W an um $\frac{\partial W}{\partial b} d\,b$. Indem nun H_2SO_4 in I schwindet und in II entsteht, ist die Differenz der Wärmetönung $\left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{II} - \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{I}$. Indem weiter H_2O in I entsteht, in II schwindet, ist die Differenz der Wärmetönung $\left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{I} - \left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{II}$. Also beträgt die zur Stromerzeugung vorhandene Energie in Voltcoulombs

$$131)\qquad 0{,}2362\, U = \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{II} - \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{I} + \left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{I} - \left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{II}.$$

Nun ist die freie Energie beim Durchgang von 96540 Coulombs nach der Helmholtz'schen Theorie, da es sich um ein umkehrbares System (bis auf die Joulewärmen) handelt, gleich

$$132)\qquad F = 96540\,(P_I - P_{II}) = 96540\,P',$$

woselbst $P_I - P_{II}$ die Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden Accumulatoren bedeutet, und da ferner (S. 878, Gleichung 80)

$$F = U + \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}$$

ist, so folgt

$$133)\qquad P' = \frac{U}{23073} + \vartheta \frac{\partial P'}{\partial \vartheta}$$

als Gleichung zur Bestimmung von P'. Für W wird nach den Bestimmungen von J. Thomsen angesetzt

$$134)\qquad W = \frac{a \,.\, b}{b + 1{,}798\, a}\, 17\,860 \text{ Grammcalorien,}$$

man hat dann

$$135)\qquad \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{b^2}{(b + 1{,}798\, a)^2}\, 17\,860$$

$$136)\qquad \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{,}798\, a^2}{(b + 1{,}798\, a)^2}\, 17\,860$$

$\frac{\partial P'}{\partial \vartheta}$ wird nach den Versuchen des Herrn Streintz angenommen.

Nun wird noch eine zweite Berechnungsweise nach der Helmholtz'schen Methode ausgeführt, indem Verdampfung und Niederschlagung von Wasser benutzt wird. Die Verdünnung an H_2SO_4 in I und Verdichtung in II kann durch Verdampfen von Wasser in II und Niederschlagen in I bewirkt werden. Also denkt man sich zunächst zu den überzuführenden Molekeln H_2SO_4 so viel Wasser aus II hinüberdestillirt, bis sie die Concentration der Säure im Accumulator II haben und dann mit dieser Säure vermischt. Haben wir in dieser Säure auf 1 Molekel Schwefelsäure $n = 18\,\frac{b}{a}$ Gramm Wasser, so sind also so viel Gramm hinüber zu destillieren. Seien $p_{\rm I}$, $p_{\rm II}$ die Wasserdampfspannungen über den Säuren der Accumulatoren, bedeute p die Dampfspannung über Schwefelsäure, so sind die Arbeiten, da das Wasser über I aus H_2SO_4-Lösung heraus zu destilliren und über II in H_2SO_4 hinein zu destilliren ist, für je dn Gramm Wasser

$$137)\qquad A'_{\rm I} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{18}\log\frac{p_{\rm I}}{p}\,dn \quad \text{und} \quad A'_{\rm II} = +\frac{\overline{R}\vartheta}{18}\log\frac{p_{\rm II}}{p}\,dn,$$

also findet sich die ganze Arbeit zu

$$138)\qquad A_{\rm II} + A_{\rm I} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{18}\left(\int\limits_0^{n_{\rm I}}\log\frac{p_{\rm I}}{p}\,dn_{\rm I} - \int\limits_0^{n_{\rm II}}\log\frac{p_{\rm II}}{p}\,dn_{\rm II}\right).$$

Nun haben wir noch Wasser von II nach I hinüber zu destilliren. Das giebt die Arbeit

$$139)\qquad A = \overline{R}\vartheta\log\frac{p_{\rm II}}{p_{\rm I}}.$$

Demnach ist, bezogen auf Volt-Coulombs als Arbeitseinheiten,

$$140_1)\quad P' = \frac{\overline{R}}{96\,540}\,\vartheta\left(\frac{1}{18}\int\limits_0^{n_{\rm II}}\log\frac{p_{\rm II}}{p}\,dn - \frac{1}{18}\int\limits_0^{n_{\rm I}}\log\frac{p_{\rm I}}{p}\,dn + \log\frac{p_{\rm II}}{p_{\rm I}}\right)$$

oder

$$140_2)\quad P' = 0{,}0422\times 10^{-4}\,\vartheta\left(n_{\rm II}\log p_{\rm II} - n_{\rm I}\log p_{\rm I} - \int\limits_{n_{\rm I}}^{n_{\rm II}}\log p\,dn + 18\log\frac{p_{\rm II}}{p_{\rm I}}\right),$$

für Briggische Logarithmen geht der Factor über in 0,110. Die Untersuchungen sind bei 0° C. ausgeführt. Für die Wasserdampfspannungen über den verschiedenen Lösungen bei dieser Temperatur sind die Zahlen von Herrn Dieterici angenommen. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Nr.	Dichte der Lösung	Proc. H_2SO_4	n (Wasser)	Dampf-druck mm Hg	P (Volt) gemessen	P (Volt) berechnet aus 133)	P (Volt) berechnet aus 140_2)
II_1	1,496	58,37	69,88	0,796	2,29	2,23	2,27
II_2	1,415	50,73	95,16	1,438	2,18	2,16	2,18
I	1,279	35,82	175,58	2,900	2,05	2,05	2,05
II_3	1,140	19,07	415,8	4,150	1,94	1,94	1,93
II_4	1,028	3,91	2408,4	4,575	1,82	1,83	1,83

Die Zahlen für P wurden erhalten, indem man zu den berechneten Differenzen die Zahl für P_I addirte. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden letzten Reihen und der drittletzten ist eine ganz ausserordentliche, und damit die Helmholtz'sche Theorie selbst in der Anwendung auf Säuren als Elektrolyte gerechtfertigt.

Wegen der weiteren Untersuchungen des Herrn Dolezalek über den Nutzeffect der Accumulatoren muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Es hat den Anschein, als wenn die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft der Elemente mit der Temperatur, wenn auch nicht immer und nicht ganz, doch zum Theil begründet ist in den thermoelektrischen Kräften an den Berührungsstellen zwischen den verschiedenen Theilen der Elemente. Da solche Kräfte sich addiren, so sollte also jene Veränderlichkeit sich als Summe erweisen der Veränderlichkeiten für die Contactkräfte der einzelnen sich berührenden Theile der Elemente, z. B. für das Daniell'sche Element sollte $\frac{dP}{d\vartheta}$ für das ganze Element sich als Summe der $\frac{dP}{d\vartheta}$ für die Combination

$$Cu \mid CuSO_4, \quad CuSO_4 \mid ZnSO_4, \quad ZnSO_4 \mid Zn, \quad Zn \mid Cu$$

zeigen. Indirect hat Helmholtz dieses dargethan für das Kalomelelement. Herr Gockel[1]) hat eine Reihe von unmittelbaren Messungen ausgeführt, deren Ergebnisse ich zusammenstelle:

$Cu \mid CuSO_4$ (16 Proc.)	$\frac{dP}{d\vartheta}$	$= + 0,000\,739$ Volt
$CuSO_4$ (16 Proc.) $\mid ZnSO_4$ (25 Proc.) $\mid Zn$	„	$= - 0,000\,770$ „
Ganze Kette { berechnet	„	$= - 0,000\,031$ „
Ganze Kette { beobachtet	„	$= - 0,000\,042$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (16 Proc.)	„	$= + 0,000\,739$ „
$CuSO_4$ (16 Proc.) $\mid ZnSO_4$ (1,8 Proc.) $\mid Zn$	„	$= - 0,000\,880$ „
Ganze Kette { berechnet	„	$= - 0,000\,141$ „
Ganze Kette { beobachtet	„	$= - 0,000\,220$ „

[1]) Wiedem. Ann. 40, 436 (1890).

Kette			Wert
$Zn \mid ZnSO_4$ (0,5 n)		$\frac{dP}{d\vartheta}$	$= -0{,}000\,800$ Volt
$ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid CuSO_4$ (0,5 n) $\mid Cu$		„	$= +0{,}000\,735$ „
für die ganze Kette:	berechnet	„	$= -0{,}000\,065$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (0,5 n)		„	$= +0{,}000\,715$ „
$CuSO_4$ (0,5 n) $\mid ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid Zn$		„	$= -0{,}000\,800$ „
für die ganze Kette:	berechnet	„	$= -0{,}000\,085$ „
$Zn \mid ZnSO_4$ (0,5 n), Na_2SO_4 (0,5 n)		„	$= -0{,}001\,040$ „
Na_2SO_4 (0,5 n), $ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid CuSO_4$ (0,5 n) $\mid Cu$		„	$= +0{,}000\,785$ „
für die ganze Kette:	berechnet	„	$= -0{,}000\,255$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (0,5 n)		„	$= +0{,}000\,735$ „
$CuSO_4$ (0,5 n) $\mid ZnSO_4$ (0,5 n), Na_2SO_4 (0,5 n) $\mid Zn$		„	$= -0{,}000\,987$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= -0{,}000\,252$ „
	beobachtet	„	$= -0{,}000\,250$ „
$Zn \mid ZnSO_4$ (0,5 n)		„	$= -0{,}000\,774$ „
$ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid CdSO_4$ (0,5 n) $\mid Cd$		„	$= +0{,}000\,724$ „
für die ganze Kette:	berechnet	„	$= -0{,}000\,050$ „
$Cd \mid CdSO_4$ (0,5 n)		„	$= -0{,}000\,669$ „
$CdSO_4$ (0,5 n) $\mid ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid Zn$		„	$= -0{,}000\,784$ „
für die ganze Kette:	berechnet	„	$= -0{,}000\,115$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (0,5 n)		„	$= +0{,}000\,769$ „
$CuSO_4$ (0,5 n) $\mid CdSO_4$ (0,5 n) $\mid Cd$		„	$= -0{,}000\,619$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= +0{,}000\,150$ „
	beobachtet	„	$= +0{,}000\,147$ „
$Pb \mid PbAc_2$ (0,5 n)		„	$= +0{,}000\,184$ „
$PbAc_2$ (0,5 n) $\mid ZnAc_2$ (0,5) $\mid Zn$		„	$= -0{,}000\,592$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= -0{,}000\,408$ „
	beobachtet	„	$= -0{,}000\,402$ „
$Pb \mid Pb(NO_3)_2$ (0,5 n)		„	$= -0{,}000\,267$ „
$Pb(NO_3)_2$ (0,5 n) $\mid Cu(NO_3)_2$ (0,5 n) $\mid Cu$		„	$= +0{,}000\,613$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= +0{,}000\,346$ „
	beobachtet	„	$= +0{,}000\,178$ „
$Pb \mid PbSO_4$, $ZnSO_4$		„	unmerklich „
$ZnSO_4$, $PbSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$		„	$= -0{,}000\,774$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= -0{,}000\,774$ „
	beobachtet	„	$= -0{,}000\,770$ „
$Pb \mid PbCl_2$, $ZnCl_2$		„	$= +0{,}000\,400$ „
$ZnCl_2$, $PbCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$		„	$= -0{,}000\,437$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= -0{,}000\,037$ „
	beobachtet	„	s. schwach negativ
$Hg \mid HCl_2$, $ZnCl_2$ (0,5 n)		„	$= +0{,}000\,531$ Volt
$ZnCl_2$ (0,5 n), $HgCl_2 \mid ZnCl_2$ (1 n) $\mid Zn$		„	$= -0{,}000\,455$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= +0{,}000\,076$ „
	beobachtet	„	$= +0{,}000\,090$ „
$Ag \mid AgCl$, $ZnCl_2$ (0,5 n)		„	$= +0{,}000\,143$ „
$ZnCl_2$ (0,5 n), $AgCl \mid ZnCl_2$ (0,5 n) $\mid Zn$		„	$= -0{,}000\,562$ „
für die ganze Kette	berechnet	„	$= -0{,}000\,419$ „
	beobachtet	„	$= -0{,}000\,419$ „

Offenbar sind die Ergebnisse sehr günstig für die Voraussetzung. Doch giebt es auch Ausnahmen, so für die Combination $Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$, wo die Berechnung einen fast doppelt so grossen Temperaturcoëfficienten erscheinen lässt als die Beobachtung rechtfertigte. Wegen weiteren Materials [1]) zur Beurtheilung dieser Frage verweise ich auf spätere Darlegungen.

Eine Erweiterung der Helmholtz'schen Theorie in anderer Richtung hat Herr R. Gans [2]) gegeben. Er unterscheidet mit anderen vier Arten von Elementen: I und III entsprechen dem Concentrationselement und den gekoppelten Kalomelelementen, die also beide von Helmholtz behandelt sind. I ist nach Herrn Nernst ein Element mit bezüglich des Kations umkehrbaren Elektroden, nach Herrn Ostwald ein Element mit beweglichem Kation. Von den beiden anderen Elementen soll II das von Herrn Nernst als Element mit bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden, nach Herrn Ostwald als Element mit beweglichem Anion bezeichnete sein. Der Typus ist

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \text{ fest} \left| \begin{matrix} ZnSO_4\,Aq \\ c'_{12} \end{matrix} \right| \begin{matrix} ZnSO_4\,Aq \\ c''_{12} \end{matrix} \Big| \; Hg_2SO_4 \text{ fest} \mid Hg,$$

also mit zwei verschieden concentrirten Lösungen und depolarisirten Elektroden. Die Elemente vom Typus IV sollen dem Daniell'schen Elemente entsprechen, also etwa sein

$$Zn \mid ZnSO_4\,Aq \mid CuSO_4\,Aq \mid Cu.$$

Die Vorgänge in I und III sind schon geschildert (S. 863 und S. 879). In II geht ein Anion von der Kathode zur Anode und verbindet sich dort mit dem metallischen Quecksilber zum depolarisirenden Salz. Zugleich werden ε' Aequivalente Salz von der (concentrirteren) Anodenflüssigkeit zur (weniger concentrierten) Kathodenflüssigkeit übergeführt. In IV endlich verlieren Anode und Kathodenlösung je ein Aequivalent, und gewinnen Kathode und Anodenlösung je ein Aequivalent.

Alle Elemente sind (abgesehen von Diffusion, Joulewärme und ähnlichem) umkehrbar, da sie sich entweder von vornherein nicht polarisiren, wie I und IV, oder mit Depolarisirungsmitteln (die festen Quecksilbersalze) versehen sind, wie II und III.

Die ganze Arbeit, die vom System geleistet wird, besteht aus der Stromarbeit und irgend welchen anderen Arbeiten, wie Bewegung der Salzmengen, Aenderung der Temperatur u. s. f. Wir haben demnach für diese Arbeit allgemein

$$141) \qquad dA = \Sigma A_x dq_x + P de.$$

Die gleiche Arbeit ist für umkehrbare Vorgänge auch (S. 878, Gleichung 77) u. 78):

[1]) Vergl. auch eine Arbeit von Hoorweg: Wiedem. Ann. 9, 532 (1880). — [2]) Ann. d. Phys. 6, 315 (1901).

142) $$dA = -dU + J\vartheta dS,$$

also[1])

143) $$\Sigma A_x dq_x + Pde = -dU + J\vartheta dS.$$

Es werden nun als Variabele ausser anderen unbestimmt gelassenen, die mit x bezeichnet sind, insbesondere Temperatur ϑ und Elektrolytgehalt s eingeführt. Da e völlig willkürlich genommen werden kann, nach ihr aber s sich richtet, so haben wir

144) $$\frac{\partial e}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial s} > 0.$$

In der That ist

145) $$\begin{cases} \dfrac{\partial e}{\partial s} = \dfrac{1}{1-\varepsilon} \text{ bei Elementen I,} \\ \dfrac{\partial e}{\partial s} = \dfrac{1}{\varepsilon} \text{ bei Elementen II,} \\ \dfrac{\partial e}{\partial s} = 1 \text{ bei Elementen III und IV.} \end{cases}$$

Wir haben nun, indem

146) $$\frac{\partial e}{\partial s} = K$$

gesetzt wird:

147) $$\Big|_1^2 \Sigma A_x \left(\frac{\partial q_x}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial q_x}{\partial s}\delta s + \Sigma \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\delta x_i\right) + PK\delta s \Big|_1^2$$
$$= \Big|_1^2 -\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\delta\vartheta - \frac{\partial U}{\partial s}\delta s - \Sigma \frac{\partial U}{\partial x_i}\delta x_i$$
$$+ J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\delta s + \frac{\partial S}{\partial s}\delta s + \Sigma \frac{\partial S}{\partial x_i}\delta x_i\right)\Big|_1^2.$$

Die Grössen sind zweimal zu rechnen für die Anodenflüssigkeit und für die Kathodenflüssigkeit, oder für die concentrirtere und die weniger concentrirte; heisst erstere 1, letztere 2, so haben wir zugleich

148) $$\delta s_2 = -\delta s_1.$$

Die zweimalige Rechnung soll durch Striche mit 1 und 2 angedeutet sein.

Wir bekommen nun aus 147):

149_1) $$\Big|_1^2 \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial \vartheta}\Big|_1^2 = -\Big|_1^2 \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\Big|_1^2,$$

150_1) $$\Big|_1^2 \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial s} + KP\Big|_1^2 = -\Big|_1^2 \frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\Big|_1^2,$$

151_1) $$\Big|_1^2 \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\Big|_1^2 = -\Big|_1^2 \frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\Big|_1^2.$$

---

[1]) Herr Gans hat die Grösse S überall mit entgegengesetztem Vorzeichen genommen, wodurch seine Formeln mit den üblichen nicht in Einklang zu bringen sind.

In der ersten dieser Gleichungen ist zu beachten, dass ϑ sich auf das ganze Element beziehen soll, dann fallen die Kennzeichnungen durch 1, 2 fort. In der dritten sind die x an den verschiedenen Stellen von einander unabhängig, also können auch hier die Kennzeichnungen fortgelassen werden. So bekommen wir unter Beachtung von 148) und indem

$$P_2 - P_1 = P$$

gesetzt wird:

$$149_2)\qquad \sum_x A_x \frac{\partial q_x}{\partial \vartheta} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right),$$

$$150_2)\qquad \sum_x \left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_2 - \sum_x \left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_1 + KP$$
$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\right)_1,$$

$$151_2)\qquad \sum_x A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i} = -\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\right).$$

Das Element erster Art hat mit dem dritter Art den ganzen Vorgang gemein, der im Ergebniss dargestellt werden kann: Ueberführung eines Metallions von der Anode zur Kathode, Ueberführung einer Salzmolekel von der Kathode zur Anode. Bezeichnen wir P für das dritte Element mit P', so muss sein, da hier $K' = 1$ ist,

$$152)\qquad KP = P' + Const.$$

Die Constante hängt von der Beschaffenheit der Elektroden in den beiden Elementen ab. Also bekommen wir:

$$153)\qquad \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = \frac{\partial P'}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \dfrac{P}{1-\mathfrak{z}'}}{\partial \vartheta} = \frac{1}{1-\mathfrak{z}'}\frac{\partial P}{\partial \vartheta} - \frac{1}{(1-\mathfrak{z}')^2}\frac{\partial \mathfrak{z}'}{\partial \vartheta} P.$$

Die Vergleichung eines Elements erster Art mit einem Element dritter Art lehrt also die Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen mit der Temperatur kennen, was Herr J. Moser ermittelt hat.

Die gleiche Schlussweise wird auf ein Element zweiter und eines dritter Art angewendet. Aber ich glaube nicht, dass dieses zulässig ist.

Aus der dritten Gleichung, 151_2), folgt durch Differentiation und Subtraction:

$$\Sigma\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\right)\right]_{s_2} - \Sigma\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\right)\right]_{s_1}$$
$$= -\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\right)\right]_2 + \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\right)\right]_1,$$

also durch Subtraction von der nach x_i differenzirten zweiten Gleichung, 150_2):

$$154)\qquad \frac{\partial KP}{\partial x_i} = {}_1^2\Big| \sum_x \left(\frac{\partial q_x}{\partial s}\frac{\partial A_x}{\partial x_i} - \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\frac{\partial A_x}{\partial s}\right)\Big|_2^1$$
$$= {}_1^2\Big| \sum_x \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\right) - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\right)\right]\Big|_1^2.$$

Diese Gleichung wird benutzt, um die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen oder der elektromotorischen Kraft vom Druck zu ermitteln. Nimmt man nämlich $x_i = p$ als Druck, so ist $A dq = p dV$, somit

155) $$\frac{\partial KP}{\partial p} = {}_1^2\left| \frac{\partial}{\partial s}\left(p\frac{\partial V}{\partial p}\right) - \frac{\partial}{\partial p}\left(p\frac{\partial V}{\partial s}\right)\right|_1^2 = + \frac{\partial V}{\partial s_1} - \frac{\partial V}{\partial s_2}.$$

Ist v das specifische Volumen der Lösung, w die Masse des Wassers, s die des Salzes in der Lösung, so hat man

156) $$V = (w + s)\, v,$$

also, weil w unverändert bleibt,

157) $$\frac{\partial V}{\partial s} = v + (w + s)\frac{\partial v}{\partial s} = \frac{1}{\delta}\left(1 - \frac{(w+s)}{\delta}\frac{\partial \delta}{\partial s}\right),$$

δ ist die Dichte der Salzlösung, deren Abhängigkeit vom Salzgehalt also bekannt sein muss.

Bei Elementen zweiter und dritter Art ist $K = 1$, also angenähert

158) $$\frac{\partial P}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial s_1} - \frac{\partial V}{\partial s_2} = \frac{1}{\delta_1}\left(1 - \frac{s_1}{\delta_1}\frac{\partial \delta_1}{\partial s_1}\right) - \frac{1}{\delta_2}\left(1 - \frac{s_2}{\delta_2}\frac{\partial \delta_2}{\partial s_2}\right),$$

eine Gleichung, die Herr Duhem abgeleitet und die schon Helmholtz gegeben hat. Sie ist von Herrn Gilbault[1]) geprüft und durchaus bestätigt worden. Er fand für eine Druckzunahme von 100 Atmosphären als Zunahme der elektromotorischen Kraft:

Element	$10^4 \frac{\partial P}{\partial p}$ Volt	
	beob.	ber.
Daniell: 20 Proc. $ZnSO_4$	+ 5	+ 5,17
„ 27,5 „ $ZnSO_4$	+ 2	+ 2,20
Warren de la Rue: 1 Proc. $ZnCl_2$	+ 7	+ 6,62
„ „ „ „ 40 „ $ZnCl_2$	— 5	— 5,04
Planté Accumulator: 8,8 Proc. H_2SO_4	— 12	— 12,7
Bunsen	— 405	— 383
Volta	— 600	— 576
Lalande u. Chaperon	— 9	— 13,5
Gaskette	+ 845	+ 865

Herr Gilbault ging von einer Helmholtz'schen Gleichung aus:

159) $$\frac{\partial P}{\partial p} = \frac{v_1 - v_2}{9654}.$$

P ist in Volt gemessen, v_1, v_2 je in Cubikcentimeter, p in Gramm, Centimeter, Secunde. v_1, v_2 unterscheiden sich von einander in Folge

[1]) S. 899.

der abweichenden Concentrationen der Lösungen. Als Volumina von Flüssigkeiten werden sie nur wenig vom Druck beeinflusst, also folgt, wenn $P^{(p_1)}$ die Kraft bei Atmosphärendruck, $P^{(p)}$ die beim Druck p bedeutet:

$$160)\quad P^{(p)} - P^{(p_1)} = \frac{v_1 - v_2}{9654}(p_1 - p) = p_1 \frac{v_1 - v_2}{9654}\left(1 - \frac{p}{p_1}\right).$$

Mit dieser Formel sind die in der obigen Zusammenstellung unter „berechnet" verzeichneten Zahlen abgeleitet. Was die Gaskette anbetrifft, so ist für diese selbstverständlich $v_1 - v_2$ nicht von p unabhängig. Gilt das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz und bedeutet $(v_1 - v_2)^{(1)}$ den Wert dieser Grösse bei Atmosphärendruck, so hat man[1]):

$$161)\quad v_1 - v_2 = \frac{(v_1 - v_2)^{(1)}}{p} p_1,$$

also

$$162)\quad P^{(p)} - P^{(p_1)} = \frac{(v_1 - v_2)^{(1)}}{9654} p_1 \log \frac{p}{p_1}.$$

Entsprechende Versuche, wie Herr Gilbault, hat auch Herr Gans an einem Element nach dem ersten Typus,

$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 \\ c'_{12} \end{array} \right| \begin{array}{c} ZnSO_4 \\ c''_{12} \end{array} \Big| \; Zn,$$

bei 18° C. angestellt, sie sind bereits Bd. 3, 1, S. 463 dieses Werkes mitgetheilt. Hier füge ich die darstellende Interpolationsformel hinzu:

$$P = 0{,}01644\,(1 + 0{,}000134\,p) \text{ Volt},$$

wo p den Ueberdruck über eine Atmosphäre bedeutet.

Er führt noch folgende Berechnung durch, die die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen vom Drucke feststellt. Wir messen s in Gramm und haben dann, wenn a das Aequivalentgewicht darstellt:

$$163)\quad \frac{\partial KP}{\partial p} = -a \left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2.$$

Nehmen wir in erster Näherung KP als lineare Function von p an, so wird hiernach:

$$164)\quad KP = K_1 P_1 - a p \left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2,$$

also, wenn

$$P = P_0 (1 + \alpha' p)$$

angesetzt wird:

$$165)\quad 1 - \dot{z} = (1 - \dot{z}_1) \frac{1 + \alpha' p}{1 - \frac{(1 - \dot{z}_1)\, a \left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2}{P_0} p}$$

---

[1]) Die folgende Formel ist in dem Referate sowohl der Fortschritte der Physik 47, 479, als in den Beiblättern 16, 216 unrichtig angegeben.

und in weiterer Annäherung

$$166)\quad 1 - \varepsilon^{\cdot} = (1 - \varepsilon_1^{\cdot})\left[1 + p\left(\alpha' + \frac{(1-\varepsilon_1^{\cdot})\, a \left|\frac{\partial V}{\partial s}\right|_1^2}{P_0}\right)\right].$$

Die Grösse $\frac{\partial V}{\partial s}$ berechnet der Genannte aus Untersuchungen des Herrn F. Kohlrausch[1]) an Zinksulfatlösungen bei 18°:

für $\delta_{\frac{18^0}{18^0}} = 1{,}0600$ zu $0{,}0354$	wobei ist $\frac{w}{s} = 16{,}20$
„ $\delta_{\frac{18^0}{18^0}} = 1{,}0060$ „ $0{,}0317$	„ „ $\frac{w}{s} = 168{,}8$

woraus $\left|\frac{\partial V}{\partial s}\right|_1^2 = -0{,}0037$ folgt. Weiter ermittelt er aus der Helmholtz'schen Interpolationsformel für Zinksulfat bei Atmosphärendruck:

$$1 - \varepsilon_1^{\cdot} = 0{,}636 + 0{,}18511\left(\frac{w}{s}\right)^{0{,}28636}$$

mit den oben angegebenen Werthen für $\frac{w}{s}$ zwei Beträge für $1 - \varepsilon_1^{\cdot}$ und nimmt das Mittel mit

$$1 - \varepsilon_1^{\cdot} = 0{,}699.$$

Hiernach findet sich, da für Zinksulfat $\alpha' = 0{,}000134$ war,

$$1 - \varepsilon^{\cdot} = 0{,}699\,(1 + 0{,}00012\,p).$$

Dem Sinne nach stimmt dieses mit dem Verhalten der Leitfähigkeit des Sulfats.

Wir kehren zurück zu den Gleichungen unter 149_2) bis 151_2) und verfahren mit der ersten und zweiten wie vorher mit der zweiten und dritten von ihnen. Es wird dann:

$$167_1)\quad \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = + \Big|_1^2 J\frac{\partial S}{\partial s}\Big| + \Big|_1^2 \sum_{\varkappa}\left[\frac{\partial A_\varkappa}{\partial s}\frac{\partial q_\varkappa}{\partial \vartheta} - \frac{\partial A_\varkappa}{\partial \vartheta}\frac{\partial q_\varkappa}{\partial s}\right]\Big|$$

oder

$$167_2)\quad \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = + \frac{1}{\vartheta}\Big|_1^2 J\vartheta\frac{\partial S}{\partial s}\Big| + \Big|_1^2 \sum_{\varkappa}\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_\varkappa\frac{\partial q_\varkappa}{\partial \vartheta}\right) - \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(A_\varkappa\frac{\partial q_\varkappa}{\partial s}\right)\right]\Big|.$$

Nehmen wir $A_\varkappa = p$ und betrachten die Verhältnisse bei constantem Druck, so fällt das zweite Glied fort und es bleibt

$$168)\quad \vartheta\frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = -J\left(\vartheta\frac{\partial S}{\partial s_1} - \vartheta\frac{\partial S}{\partial s_2}\right)$$

und für Elemente zweiter und vierter Art:

$$169)\quad \vartheta\frac{\partial P}{\partial \vartheta} = -J\left(\vartheta\frac{\partial S}{\partial s_1} - \vartheta\frac{\partial S}{\partial s_2}\right).$$

[1]) Wiedem. Ann. 6, 40 (1879).

Zieht man die Gleichung 168) von der unter 150_2) ab, so folgt:

$$170_1)\qquad KP - \vartheta\frac{\partial KP}{\partial\vartheta} = -\frac{\partial U}{\partial s_2} + \frac{\partial U}{\partial s_1} - \left[\sum_x\left(A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_2 - \sum_x\left(A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_1\right]$$

oder

$$170_2)\qquad KP - \vartheta\frac{\partial KP}{\partial\vartheta} = -\left(\frac{\partial U}{\partial s} + \Sigma A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial U}{\partial s} + \Sigma A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_1.$$

Aber die beiden Glieder rechter Hand, multiplicirt mit $\frac{\partial e}{\partial s}$, stellen die, in Folge der beim Durchgang von Elektricität im Element geleisteten Arbeiten, zur Constanthaltung der Temperatur erforderlichen Energievermehrungen für Stromeinheit an den beiden Elektrodenseiten dar. Nennen wir diese zusammen in Wärmeeinheit ausgedrückt $\overline{Q}$, so folgt also für Stromeinheit und ein Aequivalent:

$$171_1)\qquad \alpha\vartheta\frac{\partial KP}{c\vartheta} = \alpha KP - K\overline{Q} = KQ'.$$

Bei Elementen dritter und vierter Art ist $K = 1$, somit

$$172)\qquad \alpha\vartheta\frac{\partial P}{\partial\vartheta} = \alpha P - \overline{Q} = Q'.$$

Das ist die Helmholtz'sche Gleichung.

Sonst besteht die Gleichung unter 171_1), welche also die für Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen und die besondere Art der Elemente corrigirte Helmholtz'sche Gleichung sein würde.

Man kann sie schreiben:

$$171_2)\qquad \alpha\vartheta\frac{\partial P}{\partial\vartheta} = \alpha P - \alpha P\frac{\partial \log K}{\partial\vartheta} - \overline{Q} = Q'.$$

Das wäre eine wichtige Ergänzung der Helmholtz'schen Theorie gerade für die einfachsten Ketten [1]).

Zuletzt hat man aus Gleichung 150_2):

$$173)\qquad KP = -\left(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta\frac{\partial S}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta\frac{\partial S}{\partial s}\right)_1 - \Sigma\left(A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_2 + \Sigma\left(A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_1$$

oder

$$174)\qquad KP = -\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_1 - \Sigma\left(A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_2 + \Sigma\left(A_x\frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_1,$$

[1]) Indessen ist diese Ergänzung, wie man leicht sieht, doch auch schon in dieser Theorie, soweit sie sich auf Concentrationsketten bezieht, enthalten, was aber die Bedeutung der Arbeit des Herrn Gans nicht vermindert.

für isopiestisch-isothermische Verhältnisse folgt hieraus:

$$175)\qquad KP = -\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_1 = -{}_1^2\left|\frac{\partial F}{\partial s}\right|_1^2,$$

die Helmholtz'sche Gleichung, denn um sie auf diese zurückzuführen, haben wir rechts noch mit $\frac{\partial e}{\partial s} = K$ zu multipliciren, wodurch alles auf Aenderung der freien Energie beim Durchgang einer Elektricitätseinheit zurückgeführt wird. Die Gleichung geht dann über in:

$$176)\qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_1.$$

Diese Gleichung ist aber von beschränkterer Bedeutung als die Helmholtz'sche unter 84), denn es ist bei ihr von allen Vorgängen zwischen den beiden Elektrodenseiten abgesehen. Sie gilt also auch nur für Elemente, bei denen dieses geschehen darf, wie oben bei den vier hervorgehobenen.

Es giebt noch viele Auseinandersetzungen über die Helmholtz'sche Theorie und ihr Verhältniss zu der Erfahrung, ich kann auf die besonderen Lehrbücher verweisen, zumal Einzelnes noch Erwähnung finden wird. Man darf wohl sagen, dass wenige Theorien von so umfassender Bedeutung und so engem Anschluss an die Erfahrung aufgestellt sind wie die Helmholtz'sche. Und alle noch weiter zu discutirenden Theorien bedeuten im Grunde nur andere Ausdrücke für diese Helmholtz'sche Theorie oder eine Fortbildung dieser Theorie. Doch haben sich die gefundenen Wendungen als sehr fruchtbringend eben für die Fortbildung dieser Theorie erwiesen und für die Einreihung dieser Theorie in andere umfassende Lehren.

104. Elektromotorische Kraft und Dissociation, Oxydations- und Reductionselemente, Gaselemente, Elemente mit gemischten Elektroden und Elektrolyten, elektrolytische Thermoelemente, elektrometrische Analyse.

Das Wesentliche der Helmholtz'schen Theorie besteht in dem Nachweis, dass die elektromotorische Kraft einer Stromquelle bestimmt ist durch die freie Energie der in der Stromquelle stattfindenden Aenderungen. So oft diese freie Energie sich ermitteln lässt, ist damit auch die elektromotorische Kraft festgestellt. Helmholtz selbst hat zwei Fälle behandelt, die oben dargelegt sind, einen dritten von ihm durchgearbeiteten Fall werden wir später kennen lernen.

Herr van 't Hoff hat noch für weitere Fälle die freie Energie abzuleiten gelehrt und wir gelangen dadurch zu einer neuen Darstellung der Helmholtz'schen Theorie, die zu bequemeren Formeln führt und die Betrachtungen vereinfacht.

In diesem Abschnitt und seinen Unterabtheilungen werden die einfacheren Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Elektrolyte und den elektromotorischen Kräften dargelegt.

a) Allgemeine Gleichungen, einfache Elektrolyte und gemischte.

Wir unterscheiden von vornherein zwischen einfachen Elektrolyten und gemischten. Ein einfaches Elektrolyt soll so geartet sein, dass oder als wenn seine Ionen nur aus einer Molekel, oder zwar aus mehreren (etwa polymerisirten) aber gleichen Molekeln entstanden sind. Bei einem gemischten Elektrolyt werden die Ionen aus verschiedenen Molekeln hervorgegangen sein.

Wir beschäftigen uns zuerst mit den einfachen Elektrolyten. Da wir auch die Elektroden einzubeziehen haben, sprechen wir allgemein von Stoffen.

Zwei Stoffe, die ein umkehrbares System bilden, seien durch Accente unterschieden, der Strom gehe vom Stoff, der mit einem Accent bezeichnet ist, zu dem ohne Accent. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Stoffen in der Richtung des Stromes ist

$$P = -\frac{\partial F'}{\partial e} + \frac{\partial F}{\partial e}. \tag{1}$$

Die Massen der an den Reactionen betheiligten Einzelstoffe dieser beiden Stoffe seien M_1', M_2', ..., M_i'; M_1, M_2, ..., M_x. Die freien Energien dieser Einzelstoffe bezogen auf Masseneinheit: F_1', F_2', ..., F_i'; F_1 F_2, ..., F_x. So haben wir:

$$\begin{cases} F' = M_1' F_1' + M_2' F_2' + \cdots + M_i' F_i', \\ F = M_1 F_1 + M_2 F_2 + \cdots + M_x F_x. \end{cases} \tag{2}$$

Da bei der Durchströmung der Stoffe es sich um Massenumsetzungen handelt, bekommen wir:

$$\begin{aligned} P = &- \left(F_1' \frac{\partial M_1'}{\partial e} + F_2' \frac{\partial M_2'}{\partial e} + \cdots + F_i' \frac{\partial M_i'}{\partial e}\right) \\ &+ \left(F_1 \frac{\partial M_1}{\partial e} + F_2 \frac{\partial M_2}{\partial e} + \cdots + F_x \frac{\partial M_x}{\partial e}\right). \end{aligned} \tag{3}$$

Die $\frac{\partial M}{\partial e}$ werden abhängen von den Zersetzungen in den Einzelstoffen und von Zuführung und Abführung von Stoffen.

Wir nehmen erst Combinationen ohne Zu- und Abführung von Stoffen. Hierzu also gehören auch die Elemente ohne Ueberführung. Dann ist allgemein:

$$\frac{\partial M_e'}{\partial e} = \pm n_{i'}' a_{i'}', \tag{4}$$

5) $$\frac{\partial M_e}{\partial e} = \pm n_l a_l; \quad (l' = 1, 2, 3 \ldots, i; \; l = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa).$$

$a'_{l'} a_l$ bedeuten die elektrochemischen Aequivalente der einzelnen Stoffe, $n'_1, n'_2, \ldots, n'_i$ sind die Zahlen Molekeln der ersten Einzelstoffe, die mit einander in Reaction treten, $n_1, n_2, \ldots, n_\varkappa$ die entsprechenden Grössen für die zweiten Einzelstoffe. Zu diesen Einzelstoffen können selbstverständlich auch Theile der beiden Hauptstoffe gehören.

Wir nennen noch $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \ldots, \varepsilon'_i$ die Werthigkeiten der ersten Einzelstoffe, ebenso $m'_1, m'_2, \ldots, m'_i$ die Moleculargewichte und lassen die Symbole $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_\varkappa$; $m_1, m_2, \ldots, m_\varkappa$ die gleiche Bedeutung für die zweiten Einzelstoffe haben.

Sind dann noch a', a die elektrochemischen Aequivalente der beiden Hauptstoffe, so bekommen wir nach den Faraday'schen Gesetzen allgemein:

6) $$a'_{l'} = \frac{m'_{l'}}{m'} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{l'}} a', \qquad a_l = \frac{m_l}{m} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_l} a.$$

Wir scheiden nunmehr diejenigen Einzelstoffe, welche eine Massenvermehrung erfahren, von denjenigen, deren Masse verringert wird. $\alpha'_1, \alpha'_2, \ldots$; $\beta'_1, \beta'_2, \ldots$, mögen diese beiden Massen für den ersten Hauptstoff, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$; $\beta_1, \beta_2, \ldots$, für den zweiten kennzeichnen. Alsdann wird:

7) $$\begin{aligned} P = -\frac{a'}{m'} \Big[& m'_{\alpha'_1} n'_{\alpha'_1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_1}} F'_{\alpha'_1} + m'_{\alpha'_2} n'_{\alpha'_2} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_2}} F'_{\alpha'_2} + \cdots \\ & - \Big(m'_{\beta'_1} n'_{\beta'_1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_1}} F'_{\beta'_1} + m'_{\beta'_2} n'_{\beta'_2} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_2}} F'_{\beta'_2} + \cdots \Big) \Big] \\ + \frac{a}{m} \Big[& m_{\alpha_1} n_{\alpha_1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_1}} F_{\alpha_1} + m_{\alpha_2} n_{\alpha_2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_2}} F_{\alpha_2} + \cdots \\ & - \Big(m_{\beta_1} n_{\beta_1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_1}} F_{\beta_1} + m_{\beta_2} n_{\beta_2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_2}} F_{\beta_2} + \cdots \Big) \Big]. \end{aligned}$$

Wir haben nun für die freien Energien (Bd. 3, 1, S. 33, Gleichung 32_3):

8) $$F' = \vartheta (R' \log c' - \psi'), \quad F = \vartheta (R \log c - \psi).$$

Die c', c sind die Concentrationen. An sich beziehen sie sich, da die F den Masseneinheiten angehören, auf Masseneinheiten. Wir dürfen sie aber, wie bisher, für Raumeinheiten rechnen, da sich dadurch nur die Grössen ψ', ψ ändern. Diese letzteren Grössen sind in der Planck'schen Dissociationstheorie Functionen nur von Druck und Temperatur. Wird diese Theorie nach Jahn oder Herrn Nernst erweitert, so gehen sie über in algebraische (gegebenen Falls lineare) Functionen der Concentrationen mit Coëfficienten, die Functionen von Druck und Temperatur bedeuten. Wir bekommen nunmehr, indem gesetzt wird:

9) $$n'_{\alpha'} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'}} = \nu'_{\alpha'}, \quad n'_{\beta'} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'}} = \nu'_{\beta'}, \quad n_\alpha \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\alpha} = \nu_\alpha, \quad n_\beta \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\beta} = \nu_\beta,$$

$$10)\quad \begin{cases} \Psi'_{\alpha'} = n'_{\alpha'_1} m'_{\alpha'_1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_1}} \psi'_{\alpha'_1} + n'_{\alpha'_2} m'_{\alpha'_2} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_2}} \psi'_{\alpha'_2} + \cdots, \\ \Psi'_{\beta'} = n'_{\beta'_1} m'_{\beta'_1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_1}} \psi'_{\beta'_1} + n'_{\beta'_2} m'_{\beta'_2} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_2}} \psi'_{\beta'_2} + \cdots, \\ \Psi_{\alpha} = n_{\alpha_1} m_{\alpha_1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_1}} \psi_{\alpha_1} + n_{\alpha_2} m_{\alpha_2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_2}} \psi_{\alpha_2} + \cdots, \\ \Psi_{\beta} = n_{\beta_1} m_{\beta_1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_1}} \psi_{\beta_1} + n_{\beta_2} m_{\beta_2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_2}} \psi_{\beta_2} + \cdots, \end{cases}$$

$$11)\quad P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(\log \frac{c'^{\nu'_{\alpha'_1}}_{\alpha'_1} c'^{\nu'_{\alpha'_2}}_{\alpha'_2} \cdots}{c'^{\nu'_{\beta'_1}}_{\beta'_1} c'^{\nu'_{\beta'_2}}_{\beta'_2} \cdots} - \frac{1}{\overline{R}} \log \frac{\Psi'_{\alpha'}}{\Psi'_{\beta'}}\right)$$

$$+ \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log \frac{c^{\nu_{\alpha_1}}_{\alpha_1} c^{\nu_{\alpha_2}}_{\alpha_2} \cdots}{c^{\nu_{\beta_1}}_{\beta_1} c^{\nu_{\beta_2}}_{\beta_2} \cdots} - \frac{1}{\overline{R}} \log \frac{\Psi_{\alpha}}{\Psi_{\beta}}\right),$$

weil zugleich auch ist

$$12)\quad a' = \frac{m'}{\varepsilon' e}, \quad a = \frac{m}{\varepsilon e}.$$

Wenn in jedem der beiden sich berührenden Stoffe zwischen den Einzelstoffen Gleichgewicht herrscht, bezeichnen wir die entsprechenden Concentrationen mit C. Alsdann ist:

$$13)\quad \frac{C'^{\nu'_{\alpha'_1}}_{\alpha'_1} C'^{\nu'_{\alpha'_2}}_{\alpha'_2} \cdots}{C'^{\nu'_{\beta'_1}}_{\beta'_1} C'^{\nu'_{\beta'_2}}_{\beta'_2} \cdots} = \left(\frac{\Psi'_{\alpha'}}{\Psi'_{\beta'}}\right)^{\frac{1}{\overline{R}}}, \quad \frac{C^{\nu_{\alpha_1}}_{\alpha_1} C^{\nu_{\alpha_2}}_{\alpha_2} \cdots}{C^{\nu_{\beta_1}}_{\beta_1} C^{\nu_{\beta_2}}_{\beta_2} \cdots} = \left(\frac{\Psi_{\alpha}}{\Psi_{\beta}}\right)^{\frac{1}{\overline{R}}}.$$

Also wird für jedes dieser Concentrationssysteme das Potential der beiden Stoffe gegen einander von der Art des betreffenden Stoffes, in dem Gleichgewicht herrscht, unabhängig. Wenn beide Concentrationssysteme zugleich stattfinden, also in beiden Stoffen stabiles Gleichgewicht besteht, ist das Potential gleich Null, die Stoffe sind zu einander indifferent.

Wir wollen nunmehr die Gleichungen etwas bequemer schreiben. Es seien $\nu'_1, \nu'_2; \ldots, \nu'_i$ und ebenso $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_\varkappa$, positive und negative Zahlen, deren Beträge aus den Reactionsgleichungen in den betreffenden beiden Stoffen sich ergeben müssen, so haben wir auch:

$$14)\quad P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left[\log\left(c'^{\nu'_1}_1 c'^{\nu'_2}_2 \ldots c'^{\nu'_i}_i\right) - \log K'\right]$$

$$+ \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\log\left(c^{\nu_1}_1 c^{\nu_2}_2 \ldots c^{\nu_\varkappa}_\varkappa\right) - \log K\right].$$

Die K sind die Gleichgewichtscoëfficienten (auch Dissociationscoëfficienten) der beiden sich berührenden Stoffe. Also wird auch:

$$15)\qquad P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e} \log \frac{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots c_i'^{\nu_i'}}{C_1'^{\nu_1'} C_2'^{\nu_2'} \dots C_i'^{\nu_i'}} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_x^{\nu_x}}{C_2^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_x^{\nu_x}}.$$

Haben wir eine Reihe von Stoffen, die sich nach einander berühren, so giebt jede Berührungsstelle eine Potentialdifferenz der obigen Grösse. Die gesammte Potentialdifferenz ist eine Summe dieser Einzeldifferenzen. In dieser Summe ist jeder Stoff zweimal vertreten, einmal positiv, einmal negativ. Es kann so unter Umständen seine Wirkung herausfallen, aber es braucht das nicht zuzutreffen, da die Concentrationen in diesem Stoffe auf der einen Seite andere sein können als auf der anderen.

Es giebt selbstverständlich Elemente, die auch geschlossen ganz aus Elektrolyten bestehen, indem ein Elektrolyt den Schliessungsbogen bildet. Solche Elemente haben keine bestimmten Elektroden. Wir lassen sie übrigens zunächst bei Seite. Wir nehmen vielmehr an, dass die Endglieder des offen gedachten Elements Elektroden sind. Bedeutet P_A die Potentialdifferenz an der Anode, P_K die an der Kathode, sind von der Anode an gerechnet 1, 2, 3, ... die Nummern der auf einander folgenden Elektrolyte, φ_{12}, φ_{23}, φ_{34}, ... die nach der obigen Formel zu berechnenden Potentialdifferenzen zwischen diesen Elektrolyten, so hat man für die ganze elektromotorische Kraft des Elements, positiv im Element von der Anode zur Kathode gerechnet,

$$16_1)\qquad P = P_A + P_K + \varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{34} + \cdots$$

oder, indem man die Summe der Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen zwischen den Elektrolyten mit φ bezeichnet, also setzt,

$$17)\qquad \varphi = \varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{34} + \cdots;$$

$$16_2)\qquad P = P_A + P_K + \varphi.$$

Wir wenden die Formel 15) an auf die Endglieder des Elements. Dort ist je einer der Stoffe, an der Anode der voraufgehende, an der Kathode der folgende, eine Elektrode. Wir setzen voraus, dass diese Elektroden entweder keine inneren Aenderungen erfahren, also nur an Gesammtmasse zu- oder abnehmen können, oder zwar solchen inneren Aenderungen unterliegen, aber nur in Bezug auf Ionen, welche in dem angrenzenden Elektrolyt enthalten sind. Es verrechnen sich nun diese Aenderungen der Elektroden auf Aenderungen im Elektrolyt. In beiden Fällen kann man das auf die Elektrode in der Gleichung unter 15) entfallende Glied als, ausser von der Beschaffenheit der Elektrode (um allgemeiner zu sprechen), lediglich von Temperatur und Druck abhängig ansehen. Also wird man haben:

$$17_1)\qquad P_K = P_K^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} \log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_i^{\nu_i}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_i^{\nu_i}} \right)_K,$$

$$18_1)\qquad P_A = P_A^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} \log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \dots c_x^{\mu_x}}{C_1^{\mu_1} C_2^{\mu_2} \dots C_x^{\mu_x}} \right)_A.$$

$P_K^{(0)}$ und $P_A^{(0)}$ sind darin Functionen von Druck und Temperatur.

Setzt man

$$19)\qquad P_K^{(0)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} \log \Gamma_K^{\nu_1+\nu_2+\cdots+\nu_i},$$

$$P_A^{(0)} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} \log \Gamma_A^{\mu_1+\mu_2+\cdots+\mu_x}$$

und macht dann

$$20)\qquad \begin{cases} (\Gamma_K C_1 = \gamma_1, \quad \Gamma_K C_2 = \gamma_2, \ldots, \Gamma_K C_i = \gamma_i)_K, \\ (\Gamma_A C_1 = \gamma_1, \quad \Gamma_A C_2 = \gamma_2, \ldots, \Gamma_A C_x = \gamma_x)_A, \end{cases}$$

so wird auch

$$17_2)\qquad P_K = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} \log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i}} \right)_K,$$

$$18_2)\qquad P_A = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} \log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}}{\gamma_1^{\mu_1} \gamma_2^{\mu_2} \ldots \gamma_x^{\mu_x}} \right)_A.$$

Die γ sind dann diejenigen Concentrationen der reagirenden Stoffe im Elektrolyt, für welche die Elektrodenpotentiale verschwinden und elektrische Neutralität zwischen ihnen und dem betreffenden Elektrolyt herrscht.

Die gesammte elektromotorische Kraft des Elements ist:

$$21_1)\qquad P = P_A^{(0)} + P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \left[\frac{1}{\varepsilon_A} \log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}}{C_1^{\mu_1} C_2^{\mu_2} \ldots C_x^{\mu_x}} \right)_A - \frac{1}{\varepsilon_K} \log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots C_i^{\nu_i}} \right)_K \right] + \varphi,$$

oder auch

$$21_2)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \left[\frac{1}{\varepsilon_A} \log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}}{\gamma_1^{\mu_1} \gamma_2^{\mu_2} \ldots \gamma_x^{\mu_x}} \right)_A - \frac{1}{\varepsilon_K} \log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i}} \right)_K \right] + \varphi,$$

Ich setze nun zur Abkürzung:

$$22)\qquad (c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i})_K = R_K, \quad (c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}) = R_A,$$

$$23)\qquad \begin{cases} \dfrac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} \log (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i})_K = -\overline{P}_K, \\ \dfrac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} \log (\gamma_1^{\mu_1} \gamma_2^{\mu_2} \ldots \gamma_x^{\mu_x}) = -\overline{P}_A. \end{cases}$$

Die R sind die Concentrationsfunctionen, die auch in den Reactionsgleichungen vertreten sind, z. B. in den Gleichgewichtsgleichungen, woselbst sie in die Gleichgewichtscoëfficienten K übergehen. Es wird aber

$$17_3)\qquad P_K = \bar{P}_K - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} \log R_K,$$

$$18_3)\qquad P_A = \overline{P}_A + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} \log R_A;$$

$$21_3)\qquad P = \overline{P}_A + \overline{P}_K + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_A}\log R_A - \frac{1}{\varepsilon_K}\log R_K\right) + \varphi.$$

In dieser Form entsprechen die Gleichungen solchen, die Herr van 'tHoff aufgestellt hat. Und sie sind sehr bequem, wenn man die angegebene Bedeutung der R beachtet.

Wir werden diese Gleichungen oft auch in der Form schreiben:

$$17_4)\qquad P_K = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e}(\log R_K - \log K_K),$$

$$18_4)\qquad P_A = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e}(\log R_A - \log K_A);$$

$$21_4)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_A}\log R_A - \frac{1}{\varepsilon_K}\log R_K - \frac{1}{\varepsilon_A}\log K_A + \frac{1}{\varepsilon_K}\log K_K\right) + \varphi.$$

Wir gehen nun zu den gemischten Elektrolyten über.

Wir fassen die Einzelelektrolyte so auf, wie sie sich in der Mischung befinden. Ihre chemische Beschaffenheit braucht nicht mit dem der Elektrolyte vor der Mischung übereinzustimmen. Haben wir z. B. ein Salz in eine wässerige Lösung hineingethan, so kann sich das Salz hydrolysiren, wir haben es dann in der Lösung mit dem Salz, seiner Säure und seiner Base zu thun. Wir nehmen ferner an, dass die Gesammtreaction sich in Einzelreactionen auflösen lässt, deren jede nur in der Stärke, nicht in der Art und in den Stoffen variiren kann. Wir dürfen dann jede Reaction als von den anderen Reactionen höchstens nach Stärke abhängig ansehen, nicht jedoch nach Art und nach den Stoffen.

Dieses hat zur Folge, dass nunmehr in Bezug auf jede Reaction die Mischung als einfaches Elektrolyt behandelt werden darf. Und so bekommen wir, je nachdem das gemischte Elektrolyt sich an der Kathode oder an der Anode befindet:

$$24)\qquad P_K = \overline{P}_K - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{A_K^{(1)}}{\varepsilon_K^{(1)}}\log R_K^{(1)} + \frac{A_K^{(2)}}{\varepsilon_K^{(2)}}\log R_K^{(2)} + \cdots + \frac{A_K^{(\lambda)}}{\varepsilon_K^{(\lambda)}}\log R_K^{(\lambda)}\right),$$

$$25)\quad P_A = \overline{P}_A + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{A_A^{(1)}}{\varepsilon_A^{(1)}}\log R_A^{(1)} + \frac{A_A^{(2)}}{\varepsilon_A^{(2)}}\log R_A^{(2)} + \cdots + \frac{A_A^{(\lambda')}}{\varepsilon_A^{(\lambda')}}\log R_A^{(\lambda')}\right).$$

Die R sind die Concentrationsfunctionen für die einzelnen Reactionen und die ε sind die Werthigkeiten immer desjenigen Elektrolyts, auf das die betreffende Reaction bezogen ist. Die Abhängigkeit von den Werthigkeiten der Reactionsstoffe spricht sich in den Gleichungen für die ν aus.

Nach den Faraday'schen Gesetzen haben wir

$$26)\quad A_K^{(1)} + A_K^{(2)} + \cdots + A_K^{(\lambda)} = 1,$$

$$27)\quad A_A^{(1)} + A_A^{(2)} + \cdots + A_A^{(\lambda')} = 1.$$

Offenbar sind die A diejenigen Bruchtheile der Elektricitätseinheit, welche von den einzelnen Elektrolyten des Gemisches transportirt werden. Darf man annehmen, dass die Elektrolyte die Elektricität im Gemisch nach Maassgabe ihrer Werthigkeit und ihrer Concentration führen, so wird man setzen:

$$28)\quad A_K^{(1)} = \left(\frac{\varepsilon^{(1)}\overline{c}_1}{\varepsilon^{(1)}\overline{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\overline{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda)}\overline{c}_\lambda}\right)_K,$$

$$A_K^{(2)} = \left(\frac{\varepsilon^{(2)}\overline{c}_2}{\varepsilon^{(1)}\overline{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\overline{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda)}\overline{c}_\lambda}\right)_K, \ldots;$$

$$29)\quad A_A^{(1)} = \left(\frac{\varepsilon^{(1)}\overline{c}_1}{\varepsilon^{(1)}\overline{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\overline{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda')}\overline{c}_{\lambda'}}\right)_A,$$

$$A_A^{(2)} = \left(\frac{\varepsilon^{(2)}\overline{c}_2}{\varepsilon^{(1)}\overline{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\overline{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda')}\overline{c}_{\lambda'}}\right)_A, \ldots.$$

Die $\overline{c}$ sind die Concentrationen der Elektrolyte in der Mischung, und man wird als solche zwar die Elektrolyte in derjenigen Beschaffenheit nehmen, die sie in der Mischung haben, aber noch vor aller Reaction, also z. B. vor Ionisirung. Indessen werden so einfache Beziehungen nicht immer stattfinden und es erfordert jeder Fall eine besondere Betrachtung.

Wir müssen nun auch Combinationen mit Ueberführung in den Kreis unserer Entwickelungen ziehen. Derartige Combinationen kommen an den Elektroden im Allgemeinen nicht in Betracht. Denn ob Elektroden Ionen in die Elektrolyte senden oder Elektrolyte in die Elektroden, stets findet an der Grenze eine Ueberführung in einen neutralen Stoff statt und es handelt sich nur um Concentrationsänderungen neutraler Stoffe. Anders verhält es sich zwischen zwei Elektrolyten (oder zwischen verschieden concentrirten Lösungen) eines Elektrolyts (S. 813 ff.). Hier können Ionen aus einem Elektrolyt in das

andere übergehen und dadurch entstehen weitere Aenderungen der freien Energie. In welcher Weise diese Ueberführung in Rechnung zu setzen ist, haben wir an der Theorie von Helmholtz schon kennen gelernt. Wir schliessen Diffusion aus, es handelt sich nur um die Wanderung der Ionen. Wir nehmen einfache Elektrolyte und nehmen ferner an, dass jedes Elektrolyt in seiner ganzen Masse überall gleiche Concentrationen seiner Bestandteile hat, oder Unabhängigkeit der Ueberführung von der Concentration.

Wir gehen auf die Formel 3) zurück, ändern aber die Bezeichnung ein wenig, indem wir sie schreiben:

$$P = -\left(F_1 \frac{\partial M_1}{\partial e} + F_2 \frac{\partial M_2}{\partial e} + \cdots + F_i \frac{\partial M_i}{\partial e}\right)_{\mathrm{I}} + \left(F_1 \frac{\partial M_1}{\partial e} + F_2 \frac{\partial M_2}{\partial e} + \cdots + F_x \frac{\partial M_x}{\partial e}\right)_{\mathrm{II}}.$$

I und II beziehen sich also auf die beiden sich berührenden Elektrolyte. In beiden Elektrolyten seien durch $p, q, r, \ldots$ die Kationen, durch $u, v, w, \ldots$ die Anionen bezeichnet, welche Ueberführung erfahren. Die Ueberführungszahlen seien $\dot{z}_p, \dot{z}_q, \dot{z}_r, \ldots; z'_u, z'_v, z'_w, \ldots$ Alsdann haben wir zu den früheren Ausdrücken für P noch zu addiren:

$$30)\quad \Pi = -\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left\{\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{I}}}\left[\dot{z}_p \log c_p^{\bar{\nu}_p} + \dot{z}_q \log c_q^{\bar{\nu}_q} + \dot{z}_r \log c_r^{\bar{\nu}_r} + \cdots - \left(z'_u \log c_u^{\bar{\nu}_u} + z'_v \log c_v^{\bar{\nu}_v} + z'_w \log c_w^{\bar{\nu}_w} + \cdots\right)\right]_{\mathrm{I}} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{II}}}\left[\dot{z}_p \log c_p^{\bar{\nu}_p} + \dot{z}_q \log c_q^{\bar{\nu}_q} + z_r \log c_r^{\bar{\nu}_r} + \cdots - \left(z'_u \log c_u^{\bar{\nu}_u} + z'_v \log c_v^{\bar{\nu}_v} + z'_w \log c_w^{\bar{\nu}_w} + \cdots\right)\right]_{\mathrm{II}}\right\}.$$

Die ν entsprechen den früher mit ν bezeichneten Grössen, es ist also allgemein

$$\bar{\nu}_\lambda = \bar{n}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\lambda}.$$

Aber die $\bar{n}$ sind nicht identisch mit den Reactionszahlen n. Es sind Vergesellschaftungsgrössen, indem sie die Gruppen Ionen anzeigen, welche zusammen wandern. Ihre Beträge sind nicht bekannt, man darf aber, wie die Erfahrung lehrt, in der Regel sie alle gleich und gleich 1 ansetzen. Dann werden also alle $\bar{\nu}$ gleich

$$\bar{\nu}_\lambda = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\lambda}$$

und man hat

$$30')\quad \Pi = -\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left\{\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{I}}}\left[\dot{z}_p \log c_p^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}} + \dot{z}_q \log c_q^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_q}} + \dot{z}_r \log c_r^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_r}} + \cdots - \left(z'_u \log c_u^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_u}} + z'_v \log c_v^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_v}} + z'_w \log c_w^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_w}} + \cdots\right)\right]_{\mathrm{I}}\right.$$

$$- \frac{1}{\varepsilon_{II}} \left[\dot{z}_p \log c_p^{\frac{s}{\varepsilon_p}} + \dot{z}_q \log c_q^{\frac{s}{\varepsilon_q}} + \dot{z}_r \log c_r^{\frac{s}{\varepsilon_r}} + \cdots \right.$$

$$\left. - \left(z'_u \log c_u^{\frac{s}{\varepsilon_u}} + z'_v \log c_v^{\frac{s}{\varepsilon_v}} + z'_w \log c_w^{\frac{s}{\varepsilon_w}} + \cdots \right) \right]_{II} \Bigg\}.$$

Die c beziehen sich selbstverständlich hier nur auf Ionen.

Statt der Ueberführungszahlen können wir die Beweglichkeiten einführen, denn es ist nach den Gleichungen 11) und 12) auf S. 616 allgemein:

$$31) \quad \begin{cases} \dot{z} = \dfrac{\dot{l}}{\dot{l} + l'} = \dfrac{\dot{L}}{\dot{L} + L'}, \\ z' = \dfrac{l'}{\dot{l} + l'} = \dfrac{L'}{\dot{L} + L'}. \end{cases}$$

Die entsprechenden Formeln für gemischte Elektrolyte hinzuschreiben, darf ich nach dem früheren unterlassen.

Bei den vorstehenden Entwickelungen ist von allen äusseren Arbeiten abgesehen. Fallen solche Arbeiten vor, so sind die Formeln entsprechend zu vervollständigen. Wir werden später sehen, in welcher Weise.

Für die Zahlenberechnung haben wir:

$$32) \quad \overline{R} = 831{,}5 \times 10^5,$$

$$e = 9654 \text{ absolute elektromagnetische Einheiten,}$$

dann wird

$$33) \quad \frac{\overline{R}}{e} = 8613$$

und wenn P in Volt ausgedrückt werden soll:

$$34) \quad \frac{\overline{R}}{e} = 8613 \times 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Will man noch statt der natürlichen Logarithmen Briggische setzen, so ist durch 0,4343 zu dividiren, wodurch man

$$35) \quad \frac{\overline{R}}{e} \frac{1}{0{,}4343} = 0{,}000\,198\,3, \quad \text{oder fast genau } 0{,}0002$$

erhält.

Wir betrachten nun eine Reihe von einfachen Fällen und können dabei eine Sonderung in der Weise herbeiführen, dass wir Elemente, bei denen nur die Vorgänge an den Endgliedern entscheidend sind, von denjenigen, bei denen auch die Vorgänge in den übrigen Teilen berücksichtigt werden müssen, trennen. Vielfach wird diese Trennung mit derjenigen in einfache Elemente und zusammengesetzte übereinkommen, aber keineswegs in allen Fällen. Wir werden im Gegentheil

Beispiele von einfachen Elementen kennen lernen, bei denen nicht allein die Vorgänge an den Elektroden entscheidend sind, sondern auch die im Elektrolyt, und umgekehrt solche von zusammengesetzten Elementen, bei denen von den Vorgängen in den Elektrolyten selbst fast ganz abgesehen werden kann.

Wir nehmen zunächst Elemente mit einfachen (nicht gemischten) Elektrolyten, also mit strenger Hintereinanderschaltung. Die Elektroden sollen keine Ionen aussenden, oder wenn sie es doch thun, nur solche Ionen, wie sie in den angrenzenden Elektrolyten bereits vorhanden sind.

b) Concentrationselemente und verwandte andere Elemente.

Alle Concentrationselemente bestehen aus zwei verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyts in Berührung mit zwei gleichen Elektroden, die mit dem Elektrolyt entweder das Kation oder das Anion gemein haben. Nach der bereits von Helmholtz festgehaltenen, von Herrn Nernst besonders betonten Unterscheidung giebt es also zwei Arten von Concentrationselementen, Kationelemente, Elemente erster Art (mit beweglichem Kation) und Anionelemente, Elemente zweiter Art (mit beweglichem Anion). Bei den Kationelementen sind die Elektroden Metalle und von derselben Art wie das Metall des Elektrolyts, bei den Anionelementen muss zwischen den Elektrolyten und den metallischen Elektroden ein festes Elektrolyt eingeschaltet sein, das mit dem Elektrolyt das Anion, mit den Elektroden das Kation gemeinsam hat. Es ist der Depolarisator. Demnach sind Schemata für diese Elemente:

Kationelemente: $Ag \left| \begin{array}{c} AgNO_3 \\ c_1 \end{array} \right| \begin{array}{c} AgNO_3 \\ c_2 \end{array} \Bigg| Ag$ Elemente erster Art,

Anionelemente: $Hg \left| Hg_2Cl_2 \right| \begin{array}{c} HCl \\ c_1 \end{array} \Bigg| \begin{array}{c} HCl \\ c_2 \end{array} \Bigg| Hg_2Cl_2 \Big| Hg$ } Elemente zweiter Art.

Die c bedeuten die Concentrationen der betreffenden Lösungen. Das Hg_2Cl_2 ist der Depolarisator.

Elektroden der bezeichneten Art, die also auch umkehrbar sind, nennt Herr Luther recht zutreffend ionogen, und zwar kationogen und anionogen. Elemente mit kationogener Elektrode und anionogener seien als Kation-Anion-Elemente bezeichnet.

Wir nehmen erst ein Kationelement. An der Kathode schlägt sich Kation aus dem Elektrolyt nieder, an der Anode tritt Kation aus dieser Anode in das Elektrolyt. Das sind also die Vorgänge unmittelbar an den Berührungsflächen zwischen den Elektrolyten und den Elektroden.

Sie werden bestimmt durch die Concentration der Kationen daselbst. Das Anion kommt nicht in Betracht, da es in der Lösung verbleibt (S. 863).

Hiernach haben wir nach den Formeln 21_2) und 30') für ein binäres Elektrolyt

$$1)\quad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\Big[\frac{1}{\dot{\varepsilon}_A} log \frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}_K} log \frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}_A} \dot{z}_A log \dot{c}_A + \frac{1}{\varepsilon'_A} z'_A log c'_A + \frac{1}{\dot{\varepsilon}_K} \dot{z}_K log \dot{c}_K - \frac{1}{\varepsilon'_K} z_K log c_K\Big] + \varphi_K.$$

Wenn die beiden das Concentrationselement zusammensetzenden Elektrolyte einander der Art nach gleich sind, nur dass ihre Concentrationen verschieden sind, eigentliche Concentrationselemente, müssen auch die Kationen wie die Anionen zu beiden Seiten von gleicher Art sein, also dass man hat

$$\dot{\varepsilon}_A = \dot{\varepsilon}_K = \dot{\varepsilon}, \qquad \varepsilon'_A = \varepsilon'_K = \varepsilon'$$

und demnach

$$2_1)\quad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\, e}\Big[log \frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A} - log \frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K} - \dot{z}_A log \dot{c}_A + \dot{z}_K log \dot{c}_K + \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'} z'_A log c_A - \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'} z'_K log c'_K\Big] + \varphi_K.$$

Die Grösse

$$2'_a)\quad P_K^{(A)} = + \frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\, e} log \frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A}$$

ist das **Kationpotential** der Anode gegen die Lösung, die

$$2''_a)\quad P_K^{(K)} = - \frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\, e} log \frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K}$$

das **Kationpotential** der Lösung gegen die Kathode. Die Grösse

$$2'''_a)\quad P_{L_1 L_2} = + \frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\, e}\Big(\dot{z}_K log \dot{c}_K - \dot{z}_A log \dot{c}_A - \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'} z'_K log z'_K + \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'} z'_A log c'_A\Big)$$

ist das Potential der beiden Lösungen gegen einander infolge der Ueberführung, das **Ueberführungspotential**.

Insgesammt wird

$$2_2)\quad P_K = P_K^{(A)} + P_K^{(K)} + P_{L_1 L_2}.$$

Wir haben nur Punkt mit Strich zu vertauschen, um die entsprechenden Gleichungen für **Anionpotentiale** und ein Anionelement zu erhalten. Also

$$2'_b)\quad P_A^{(K)} = + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e} log \frac{c'_K}{\gamma'_K},$$

$$2''_b)\quad P_A^{(A)} = - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e} log \frac{c'_A}{\gamma'_A},$$

$$2_b''') \quad P_{L_1 L_2} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(z'_A \log c'_A - z'_K \log c'_K - \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}} z^{\cdot}_A \log c^{\cdot}_A + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}} z^{\cdot}_K \log c^{\cdot}_K\right).$$

Die Ueberführungszahlen sind von den Concentrationen abhängig, worauf früher bei den Helmholtz'schen Entwickelungen Rücksicht genommen ist. Da es sich hier um Näherungsformeln für verdünnte Lösungen handelt, sehen wir von dieser Abhängigkeit ab, setzen also

$$3) \qquad z^{\cdot}_A = z^{\cdot}_K = z^{\cdot}, \quad z'_A = z'_K = z'$$

und haben

$$4) \quad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\left[\log\frac{c^{\cdot}_A}{\gamma^{\cdot}_A} - \log\frac{c^{\cdot}_K}{\gamma^{\cdot}_K} - z^{\cdot}\log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K} + \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'} z' \log\frac{c'_A}{c'_K}\right] + \varphi_K.$$

Hierin nun muss nach den Faraday'schen Gesetzen sein

$$5) \qquad \varepsilon' c' = \varepsilon^{\cdot} c^{\cdot}, \quad \text{also } \frac{c'_A}{c'_K} = \frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K},$$

woraus folgt, dass man schreiben kann

$$6_1) \qquad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\left[\log\frac{c^{\cdot}_A}{\gamma^{\cdot}_A} - \log\frac{c^{\cdot}_K}{\gamma^{\cdot}_K} - \left(z^{\cdot} - \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'} z'\right)\log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K}\right] + \varphi_K$$

und anders

$$6_2) \qquad P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\left(1 - z^{\cdot} + \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'} z'\right)\log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K}$$

$$= P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e} z'\left(1 + \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\right)\log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K},$$

oder mit den Beweglichkeitszahlen

$$6_3) \quad P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\,\frac{l'}{l^{\cdot} + l'}\left(1 + \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\right)\log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K}, \text{ für ein Kationelement.}$$

Genau so findet man

$$7) \quad P_A = P_A^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\,\frac{l^{\cdot}}{l^{\cdot} + l'}\left(1 + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}}\right)\log\frac{c'_A}{c'_K}, \text{ für ein Anionelement.}$$

Bei Gleichwerthigkeit zwischen Anion und Kation wird

$$8) \qquad P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\, 2 z' \log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K} = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\,\frac{2 l'}{l^{\cdot} + l'}\log\frac{c^{\cdot}_A}{c^{\cdot}_K},$$

$$9) \qquad P_A = P_A^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\, 2 z^{\cdot} \log\frac{c'_A}{c'_K} = P_A^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\,\frac{2 l^{\cdot}}{l^{\cdot} + l'}\log\frac{c'_A}{c'_K}.$$

Da bei eigentlichen Concentrationselementen die Kräfte verschwinden müssen, wenn die entscheidenden Ionenconcentrationen zu beiden Seiten gleich sind, wird man für diese $P_K^{(0)} = P_A^{(0)} = 0$ setzen, und hat dann einfacher

$$10)\qquad P_K = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\varepsilon'\left(1+\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\right)\log\frac{c_A^{\cdot}}{c_K^{\cdot}},$$

$$11)\qquad P_A = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\varepsilon^{\cdot}\left(1+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}}\right)\log\frac{c_A'}{c_K'}.$$

Noch beachte man, dass hier die Grösse

$$12)\qquad P_F = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\left(\varepsilon^{\cdot}-\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\varepsilon'\right)\log\frac{c_A^{\cdot}}{c_K^{\cdot}}$$

bedeutet die Potentialdifferenz der beiden Theile der Lösung gegen einander, das Ueberführungspotential. Für $\varepsilon' = \varepsilon^{\cdot}$ wird dieses Potential

$$13)\qquad P_F = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(\varepsilon^{\cdot}-\varepsilon')\log\frac{c_A^{\cdot}}{c_K^{\cdot}} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{l^{\cdot}-l'}{l^{\cdot}+l'}\log\frac{c_A^{\cdot}}{c_K^{\cdot}}.$$

Wenn die beiden Elektrolyte nicht gleicher Art sind, bleibt es zunächst bei der Gleichung unter 1). Wir nehmen an, dass die Elektrolyte das Anion gemeinschaftlich haben, dann wird

$$\varepsilon_A' = \varepsilon_K'$$

und

$$14)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[\frac{1}{\varepsilon_A^{\cdot}}\log\frac{c_A^{\cdot}}{\gamma_A^{\cdot}} - \frac{1}{\varepsilon_K^{\cdot}}\log\frac{c_K^{\cdot}}{\gamma_K^{\cdot}} - \frac{1}{\varepsilon_A^{\cdot}}\varepsilon_A^{\cdot}\log c_A^{\cdot} + \frac{1}{\varepsilon_K^{\cdot}}\varepsilon_K^{\cdot}\log c_K^{\cdot} + \frac{1}{\varepsilon'}(\varepsilon_A'\log c_A' - \varepsilon_K'\log c_K')\right] + \varphi_K.$$

Wandern die Ionen jeder Art in den beiden Lösungen gleich schnell und sind diese Lösungen auch gleich dissociirt, so hat man wie im früheren Fall

$$15)\qquad P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^{\cdot} e}\varepsilon'\left(1+\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\right)\log\frac{c_A^{\cdot}}{c_K^{\cdot}},$$

aber hier darf $P_K^{(0)}$ selbstverständlich nicht gleich 0 angesetzt werden. Diese Gleichung findet sehr angenäherte Anwendung auf das Daniell'sche Element. Für $c_A^{\cdot} = c_K^{\cdot}$ wird die Concentration der beiden Lösungen gleich sein. Man hat dann $P_K = P_K^{(0)}$, also von dem absoluten Betrag der Concentration unabhängig. Das hat die Erfahrung an dem Daniell'schen Element in der That bestätigt.

Die vorstehenden Schlußgleichungen rühren von Herrn Nernst[1]) her, nur dass an Stelle der Concentrationen andere Grössen stehen, die wir noch kennen lernen werden. Dass sie mit den Näherungsgleichungen nach der allgemeinen Helmholtz'schen Theorie übereinkommen, hat der genannte Forscher selbst nachgewiesen.

[1]) Die klassische Arbeit steht Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889).

Der Strom fliesst der Erfahrung nach in den Elementen erster Art von der weniger concentrirten Lösung zu der concentrirteren, in denen zweiter Art umgekehrt von der concentrirteren Lösung zur weniger concentrirten. Nehmen wir P innerhalb der Elemente in der Stromrichtung daselbst, so wird also P positiv sein für $c_K < c_A$ im ersten Fall und $c_K > c_A$ im zweiten.

Dass man es nur mit Näherungsformeln zu thun hat, darf nicht übersehen werden. In weiterer Näherung nehmen wir noch die Ionenconcentrationen in gleicher Weise proportional an den ursprünglichen Concentrationen der Elektrolyte vor aller Dissociation, die wir mit (c_A), (c_K) bezeichnen. Wir haben dann für eigentliche Concentrationselemente

$$16)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e}\,\frac{2\,l'}{l^{\cdot}+l'}\,log\frac{(c_A)}{(c_K)}:\ \text{Kationelemente,}$$

$$17)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e}\,\frac{2\,l^{\cdot}}{l^{\cdot}+l'}\,log\frac{(c_K)}{(c_A)}:\ \text{Anionelemente.}$$

In vielen Fällen (namentlich wenn weder $H^{\cdot}$- noch HO'-Ionen betheiligt sind) darf man

$$\frac{2\,l'}{l^{\cdot}+l'} = 1$$

setzen. Die erste Gleichung ist dann einfacher

$$18)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e}\,log\frac{(c_A)}{(c_K)}.$$

Als Beispiel wählen wir ein von Herrn Ogg[1]) untersuchtes Element mit Elektroden aus Quecksilber und mit Mercuronitrat $HgNO_3$ als Elektrolyt. Die Elemente waren nach dem Schema aufgebaut

$$Hg \,\Big|\, x\,n.\,HgNO_3\,aq \;\Big|\; \frac{1}{10}\,n.\,HNO_3 \;\Big|\; \frac{x}{10}\,n.\,HgNO_3\,aq \,\Big|\, Hg.$$

Die Salze waren in $^1/_{10}$ normaliger Salpetersäure gelöst (um Hydrolyse zu vermeiden). Die gleiche Lösung bildete die Verbindungsflüssigkeit zwischen den beiden verschieden concentrirten Lösungen, deren eine x-normalig, deren andere $\frac{x}{10}$ normalig war. Die Kräfte zwischen den drei Lösungen wurden vernachlässigt.

Nimmt man für Mercuroionen als Werthigkeit 1 an, so wäre hiernach bei Benutzung Briggischer Logarithmen nach Formel 18)

$$P = 0{,}0002\,\vartheta\ \text{Volt}.$$

Die Temperatur betrug 18° C., womit man unabhängig von der absoluten Concentration der Elektrolyte haben sollte

$$P = 0{,}0582\ \text{Volt}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 285 (1898).



Die Versuche ergaben

x:	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{2000}$
P:	0,0532	0,0548	0,0580	0,0608

Die Zahlen steigen zwar mit wachsender Verdünnung, aber sie sind doch wenig von einander und von dem theoretischen Näherungsbetrage verschieden.

Herr Nernst[1]) berechnet für diesen Fall auch den Factor $\frac{2\,l'}{l+l'} = 2\,z'$. Nach den Bestimmungen von Hittorf sowie nach seinen eigenen und Herrn Löbs Ermittelungen bei Concentrationen zwischen $10^3\,\eta = 0{,}1$ und 0,01 ist z' für Mercuronitrat etwa 0,527, wenn die Temperatur 18° C. beträgt. Demnach wäre $2\,z' = \frac{2\,l'}{l+l'} = 1{,}054$, was in der That von 1 wenig verschieden ist und die theoretischen Beträge der Kraft auf 0,0613 erhöbe, ein Werth, dem die ermittelten Zahlen mit wachsender Verdünnung der Lösungen anscheinend zustreben.

Ein Concentrationselement mit einem flüchtigen Elektrolyt hat Herr Dolezalek[2]) behandelt, indem er zugleich auf Grund der Helmholtz'schen Behandlungsweise die Theorie dieses Elementes entwickelte. Das Elektrolyt ist Chlorwasserstoff in Wasser gelöst, die Elektroden bestanden aus Platinstreifen, deren einer mit Wasserstoff, deren anderer mit Chlor beladen war.

Herr Dolezalek geht von der von ihm nach den Helmholtz'schen Betrachtungen abgeleiteten Formel unter 140_2) auf S. 892 aus. Er bemerkt, dass die Schwierigkeit ihrer Anwendung in der Auswerthung des Integrals besteht, das sie noch enthält, weil dazu die Kenntniss der Dampfspannungscurve des Wassers über der Lösung gehöre[3]). Nehmen wir jedoch Elemente, in welchen die Verhältnisse so liegen, als wenn nicht das Elektrolyt, sondern das Wasser im Sinne von Helmholtz (S. 863) übergeführt würde, so fällt das Integral fort. Die Destillation bezieht sich dann auf den gelösten Stoff, der, wie er ist, destillirt und niedergeschlagen wird, und die p in jener Formel sind die Partialdrucke dieses Stoffes über der Lösung. Man bildet also eine Concentrationskette, indem man zwei verschieden concentrirte Lösungen dieses Stoffes (in unserem Falle Chlorwasserstoff) durch eine indifferente Heberflüssigkeit oder in sonst indifferenter Weise koppelt. Es ist dann

$$\Delta P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{e} \log \frac{p_2}{p_1}, \tag{19}$$

wenn p_2 den Partialdruck des Elektrolyts über der concentrirteren, p_1 den über der weniger concentrirten Lösung bezeichnet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 156 (1889). — [2]) Ibid. 26, 321 (1898). — [3]) Ein ähnliches, sehr instructives Beispiel behandelt Herr Preuner, ibid. 42, 50 (1903).

Das Element, dessen Herr **Dolezalek** sich bediente, war nach dem Schema

$$\text{Pt (mit } H_2 \text{ beladen)} \Big| \underset{c'_{12}}{\text{HCl aq}} \Big| \underset{c''_{12}}{\text{HCl aq.}} \Big| \text{Pt (mit } Cl_2 \text{ beladen)}.$$

Er bestimmte die Partialdrucke und die elektromotorischen Kräfte. Der Genannte corrigirt die obige Formel unter 19) noch deshalb, weil die Elektrodengase nicht unter gleichem Drucke standen. Ist der äussere Druck B, so betragen die Drucke an den Elektroden $B - p_1$ bezw. $B - p_2$. Da die Formeln so gerechnet sind, als wenn ein Kation abgeschieden und das Elektrolyt übergeführt wäre, so ist für die isothermische Arbeit bei dem Uebergange des Kations vom Drucke $B - p_1$ zu dem $B - p_2$ noch die Grösse $log \frac{B - p_1}{B - p_2}$ zum $log \frac{p_2}{p_1}$ hinzuzufügen. Man bekommt so

$$19') \qquad \varDelta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log \frac{p_2}{p_1} + log \frac{B - p_1}{B - p_2}\right).$$

Bei allen Koppelungen ist eine Lösung als Hauptlösung benutzt, sie enthielt 11,62 Molekeln HCl im Liter Lösung, der Partialdruck betrug 189 mm Hg von 30° C. Das wäre also der Druck p_1. Für diese Lösung ist als elektromotorische Kraft gegen die bezeichneten Elektroden 0,999 angesetzt, und diese Zahl dann zu allen berechneten $\varDelta P$ hinzugefügt, wodurch man die P erhielt. Die Grösse B betrug gegen 752 mm.

So bekam Herr **Dolezalek** — es sind hier nur die Zahlen aufgenommen, für welche elektromotorische Kräfte beobachtet und berechnet sind:

$10^3 N_{HCl}$	p_2 mm Hg (30°)	$(0{,}999 + \varDelta P)$ Volt	
		gemessen	berechnet
4,98	0,24	1,190	1,180
5,00	0,245	1,189	1,180
5,50	0,37	1,185	1,170
6,00	0,52	1,160	1,160
6,43	0,69	1,147	1,153
6,50	0,71	1,145	1,153
11,00	0,112	1,008	1,015
11,20	0,134	1,005	1,010
11,50	0,170	1,001	1,003
11,62*	0,189*	0,999*	0,999*
12,00	0,277	0,989	0,985
12,14	0,313	0,981	0,979
12,25	0,337	0,974	0,976

Die mit dem Asterisk versehenen Zahlen beziehen sich auf das Ausgangselektrolyt. Die elektromotorischen Kräfte betreffen also allgemein Element

Pt (mit H_2 beladen) | HCl aq. | Pt (mit Cl_2 beladen).

Wiederum zeigt sich, wie sehr die Theorie durch die Erfahrung gerechtfertigt wird.

Bei Kationelektroden soll die elektromotorische Kraft unabhängig sein vom Anion. Hierfür liegt eine grosse Zahl von Bestätigungen vor. Es genügt, eine Zahlenreihe anzuführen, die Herr Bernhard Neumann[1]) aus seinen Versuchen an Thalliumsalzen verschiedener Säuren abgeleitet hat. Die Potentiale wurden gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode bei umgebender Temperatur bestimmt.

Säure des Thalliumsalzes	Elektrodenpotential (Volt)		
	$10^3 \eta = 0,1$	$10^3 \eta = 0,02$	$10^3 \eta = 0,01$
Hydroxyd	0,670	0,704	0,715
Salzsäure	—	0,711	0,716
Fluorwasserstoffsäure	0,674	0,705	0,715
Kohlensäure	0,681	0,705	0,715
Schwefelsäure	0,675	0,705	0,716
Salpetersäure	0,671	0,706	0,716
Mucinsäure	0,675	0,705	0,715
Essigsäure	0,677	0,706	0,715
Propionsäure	—	0,705	0,716
Buttersäure	—	0,705	0,715
Monochloressigsäure	0,675	0,705	0,715
Oxalsäure	—	—	0,715
Malonsäure	0,678	0,705	0,715
Bernsteinsäure	0,676	0,704	0,715
Weinsäure	0,677	0,705	0,715
Citronensäure	0,682	0,706	0,716
Fumarsäure	0,676	0,704	0,715
Maleïnsäure	0,681	0,706	0,716
Itaconsäure	0,679	0,705	0,716
Citraconsäure	0,680	0,705	0,716
Benzoësäure	0,680	0,705	0,716
Salicylsäure	0,682	0,706	0,716
Phtalsäure	0,684	0,706	0,715

Die Unterschiede zwischen den Zahlen in jeder Spalte sind ganz geringfügig[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 193 (1894). — [2]) Ueber Elektrodenpotentiale sind die umfangreichen Bestimmungen des Herrn A. Wilsmore zu vergleichen. Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 291 (1900); dazu Ostwald, ibid. 35, 333 (1900).



Von Interesse ist, dass die gleiche Formel 17) auch gilt für Elemente, in denen die Elektrolyte nicht in Lösung sich befinden, sondern geschmolzen sind. Ich erwähne nur eine Versuchsreihe von Clarence Gordon[1]). Das Elektrolyt war einwerthiges Silbernitrat, welches mit einem Gemenge aus gleichen Theilen KNO_3 und $NaNO_3$ zusammen geschmolzen wurde. Die Concentration des $AgNO_3$ richtete sich nach dem Quantum dieses Salzes, das mit den beiden anderen Salzen vereinigt wurde. $AgNO_3$ war also in dem geschmolzenen Gemisch von KNO_3 und $NaNO_3$ gelöst. Als Elektroden dienten Silberdrähte. Die Verbindungsflüssigkeit zwischen den beiden Lösungen von $AgNO_3$ bildete ein geschmolzenes Gemisch wiederum von KNO_3 und $NaNO_3$ mit nur sehr wenigem $AgNO_3$ versetzt. Die Potentialdifferenzen an den Verbindungsstellen dieser Flüssigkeit mit den beiden Lösungen wurden vernachlässigt, diejenigen der Lösungsflüssigkeit $KNO_3 + NaNO_3$ an den beiden Seiten gegen die Elektroden als praktisch gleich angesehen. Es bleiben also bloss die Potentialdifferenzen des verschieden concentrirten $AgNO_3$ in den Lösungen gegen die Elektroden. Und da das Material dieser Elektroden das Metall des Salzes ist, besteht in der That die Formel 18). Sie durfte mit hinreichender Annäherung benutzt werden. So ergab sich in Volt:

$10^3\,\eta_K$	$10^3\,\eta_A$	Temperatur °C.	P beobachtet	P berechnet
0,01	0,11	232	0,100	0,101
		298	0,110	0,114
0,11	1,16	232	0,100	0,102
		298	0,112	0,115
1,16	7,68	236	0,071	0,082
		298	0,080	0,093
7,68	22,5	236	0,039	0,045
		298	0,045	0,051

Die berechneten Zahlen sind sämmtlich grösser als die beobachteten (wie auch im voraufgegangenen Beispiel). Das kann daran liegen, dass die gemachten Vernachlässigungen nicht ganz zulässig sind. Es betragen die Differenzen

bei 234°: + 0,001, + 0,002, + 0,011, + 0,006, im Mittel + 0,005

„ 298°: + 0,004, + 0,003, + 0,013, + 0,006, „ „ + $0{,}006_5$

im Durchschnitt + 0,006, welche Grösse also als eine constante Potentialdifferenz noch in Rechnung zu ziehen sein würde. Aber diese Zahl ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 302 (1899).

nicht erheblich, und im Ganzen darf die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung auch hier als ausreichend bezeichnet werden.

Andere Messungen bezogen sich auf Elemente vom Typus

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \text{ in } ZnCl_2 \mid Ag$$

$$Zn \mid ZnBr_2 \mid AgBr \text{ in } ZnCl_2 \mid Ag.$$

Auch hier sollen die beobachteten Zahlen mit den berechneten angenähert übereingestimmt haben.

Wir nehmen nun ein Anionelement, ein Element zweiter Art, nach dem S. 912 angeführten Schema.

Hier seien zuerst die Ergebnisse mitgetheilt, zu denen Herr Nernst[1]) selbst gelangt ist. Zur Anwendung kam die Formel unter 17) auf S. 916. Für die Beweglichkeiten wurden folgende Relativzahlen benutzt, die für 18° C. gelten,

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
l^*	52	50	32	24	42	272	
	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	HO
l'	54	55	55	48	43	26	143

Wir nehmen die zuletzt von Herrn Kohlrausch als endgültig mitgetheilten Zahlen, welche für unendliche Verdünnung[1]) und abermals 18° C. gelten sollen (S. 630).

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
l^*	64,67	64,4	43,55	33,44	54,02	318	
	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	HO
l'	65,44	67,63	66,40	61,78	55,03	35,0	174

Damit bekommen wir folgende Zusammenstellung:

Elektrolyt	(c_1)	(c_2)	P (Volt)	
			beobachtet	berechnet
HCl	0,105	0,0180	0,0710	0,0740
HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0966
HBr	0,126	0,0132	0,0932	0,0941
KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0579
NaCl	0,125	0,0125	0,0402	0,0465
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0394
NH_4Cl	0,1	0,01	0,0546	0,0578
NaBr	0,125	0,0125	0,0417	0,0456
$NaC_2H_3O_2$	0,125	0,0125	0,0660	0,0646 !
NaHO	0,235	0,030	0,0178	0,0209
NH_4HO	0,305	0,032	0,0240	0,0308
KHO	0,1	0,01	0,0348	0,0302 !

[1]) Herrn Nernst's Zahlen stimmen auch für Verdünnungen zwischen 10 und 100 zum Theil nicht mit den von Herrn Kohlrausch gegebenen (S. 629) überein.

Die hier berechneten Zahlen stimmen mit den beobachteten weniger gut, als die von Herrn Nernst selbst mit den von ihm benutzten Werthen für die Beweglichkeiten ermittelten. Gleichwohl kann die Formel als gerechtfertigt angesehen werden, denn man darf nicht ausser acht lassen, dass vollständige Dissociation vorausgesetzt ist, die kaum zu erwarten steht und, consequent, unendliche Verdünnung. In den meisten Fällen sind die berechneten Zahlen höher als die beobachteten, nur in zwei durch Ausrufungszeichen gekennzeichneten Fällen trifft das Umgekehrte zu. Leicht sieht man, dass der der Ueberführung Rechnung tragende Factor in allen Lösungen mit H und HO besonders stark hervortreten muss. So beträgt er für HCl fast $1^2/_3$ statt 1, die berechnete elektromotorische Kraft würde bei seiner Fortlassung viel zu gering ausfallen.

Herr Dempfwolff[1]) hat Anionelemente mit Methylalkohol als Lösungsmittel der Elektrolyte untersucht. Die Elektrolyte waren Chloride und Bromide von Kalium und Lithium, die Temperatur betrug 18° C. Die Beweglichkeiten in dem neuen Lösungsmittel hat der Genannte selbst bestimmt. Er fand für hinlängliche Verdünnung:

$$l'_K = 54, \qquad l'_{Li} = 37,$$
$$l'_{Cl} = 40, \qquad l'_{Br} = 41.$$

Die benutzte Formel lautete

$$P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\frac{2\,l'}{l' + l'}\log\frac{c_1'}{c_2'}.$$

c_1', c_2' sind die Ionenconcentrationen. Nennt man α_1, α_2 die Dissociationsgrade in den beiden Lösungen des gleichen Elektrolyts, (c_1), (c_2) die Concentrationen des Elektrolyts in diesen Lösungen vor aller Dissociation, so hat man

$$c_1' = \alpha_1 (c_1), \quad c_2' = \alpha_2 (c_2).$$

α_1 und α_2 nahm Herr Dempfwolff nach dem Arrhenius'schen Gesetze an, indem er zu diesem Behufe auch die Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen unmittelbar bestimmte (S. 634). Hiernach findet er:

Elektrolyt	Concentration		Elektromot. Kraft (Volt $\times 10^4$)	
	$10^4 \times c_1$	$10^4 \times c_2$	beobachtet	berechnet
KCl	385	169	171	182
KBr	909	333	215	202
„	526	333	94	95
LiCl	6250	487	328	302
„	1786	487	176	161
„	893	487	70	68
LiBr	7246	455	318	307
„	2336	455	203	203
„	833	455	87	78

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 637 (1904).

Die Nernst'sche Formel giebt die Beobachtungen mit sehr grosser Genauigkeit wieder.

Für Elemente, die nach dem Typus des Daniell'schen Elementes gebaut sind, hatte sich eine Gleichung ergeben von der Form:

$$P_K = A + B \log \frac{(c_A)}{(c_K)}, \tag{20}$$

indem an Stelle der Ionenconcentrationen die Concentrationen der Elektrolyte gesetzt sind. Die Gleichung ist, wenn von der Verschiedenheit des Ueberführungspotentials nach dem Elektrolyt abgesehen werden kann, unabhängig von dem Anion des Elektrolyts. Dementsprechend fand Jahn[1]) für gleiche Concentrationen

$$Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn = 1{,}096 \text{ Volt},$$
$$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn = 1{,}104 \text{ „}$$

und Herr Braun

$$Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn = 1{,}088 \text{ Volt},$$
$$Cu \mid CuCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn = 1{,}063 \text{ „}$$
$$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn = 1{,}069 \text{ „}$$

$$Cu \mid CuSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd = 0{,}754 \text{ Volt},$$
$$Cu \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cd(NO_3)_2 \mid Cd = 0{,}723 \text{ „}$$
$$Cu \mid CuCl_2 \mid CdCl_2 \mid Cd = 0{,}765 \text{ „}$$

Jahn[2]) teilt noch folgende Ergebnisse mit nach den Herren Wright und F. Streintz:

$\frac{c_A}{c_K}$	P		
	beobachtet	berechnet	Differenz
1	1,1136	1,1139	— 0,0003
2	1,1061	1,1086	— 0,0025
8	1,0982	1,0979	+ 0,0003
32	1,0917	1,0873	+ 0,0044
1/2	1,1193	1,1192	+ 0,0001
1/8	1,1260	1,1299	— 0,0039
1/32	1,1425	1,1405	+ 0,0020

Für die Berechnung ist in der obigen Formel $A = 1{,}1139$, $B = -0{,}0177$ gesetzt, letzteres, indem mit Briggischen Logarithmen gerechnet wurde. Der theoretische Werth von B wäre bei 18° C. 0,0207.

Als weiteres Beispiel nehmen wir ein Anionelement mit zwei verschiedenen Elektrolyten, gleichen Kationen, aber verschiedenen Anionen und mit Depolarisatoren. Letztere sollen mit dem gleichseitigen Elektrolyt das gleiche Anion besitzen. Ein solches Element ist z. B.

[1]) Wied. Ann. 28, 498 (1886). — [2]) Ibid. 5, 182 (1878).

Tl (amalg.)	TlCl	KCl aq.	KSCN aq.	TlSCN	Tl (amalg.)
Elektrode	Depolarisator	Elektrolyt	Elektrolyt	Depolarisator	Elektrode

Der Austausch bezieht sich lediglich auf die Anionen; Rhodanionen wandern von rechts nach links und setzen sich dort an Stelle von Chlorionen. Diese können mit freigewordenen Kationen wieder Chlorsalze bilden. Vernachlässigt man die elektromotorischen Kräfte zwischen den Elektrolyten und zwischen diesen und den Depolarisatoren, oder zieht man diese Kräfte corrigirend in anderer Weise in Berechnung, so kommen nur die Kräfte zwischen den depolarisirten Elektroden und den Elektrolyten in Frage, und da die Metalle der Depolarisatoren denen der Elektroden gleich sind, ist allein die Concentration der Chlor- und Rhodanionen entscheidend. Diese tauschen rechts und links ihre Plätze. Da letzteres auch für die Elektrolyte gilt, so folgt, dass allmählich ein Gleichgewichtszustand sich von selbst einstellen muss, und dass, wenn ein solcher nicht erhalten bleibt, beim weiteren Fortschreiten der Reactionen eine Umkehrung des Elementes erfolgen wird. Im Umkehrungspunkt ist die elektromotorische Kraft Null.

Wir haben aber unter Fortlassung des Ueberführungsfactors, weil hier $\varepsilon = 1$ ist,

$$21)\quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} - log\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}}\right) = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} - log\, K\right).$$

Die Concentrationen der Depolarisatoren kommen nicht in Frage, da diese fest sind und sich nur ergänzen oder lösen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Wären die Depolarisatoren in Lösung und könnten Concentrationsänderungen erfahren, so müsste die Gleichung vollständig lauten

$$21_1)\quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\frac{c_{SCN}\, c_{Tl}}{c_{TlSCN}}\cdot\frac{c_{TlCl}}{c_{Tl}\, c_{Cl}} - log\frac{c'_{SCN}\, c'_{Tl}}{c'_{TlSCN}}\cdot\frac{c'_{TlCl}}{c'_{Tl}\, c'_{Cl}}\right),$$

d. h.

$$21_2)\quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[log\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} - log\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}} + \left(log\frac{c_{TlCl}}{c_{TlSCN}} - log\frac{c'_{TlCl}}{c'_{TlSCN}}\right)\right].$$

Die beiden auf die Depolarisatoren sich beziehenden Glieder heben aber eben auf, wenn diese Depolarisatoren fest sind, keine Concentrationsänderungen erfahren, sondern nur Massenänderungen.

Wollten wir auch noch die Verhältnisse der Elektrolyte berücksichtigen, so wäre allgemein zu setzen

$$22)\quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left\{log\left(\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}}\cdot\frac{c_{TlCl}}{c_{TlSCN}}\cdot\frac{c_{KCl}}{c_{KSCN}}\right) - log\left(\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}}\cdot\frac{c'_{TlCl}}{c'_{TlSCN}}\cdot\frac{c'_{KCl}}{c'_{KSCN}}\right)\right\}.$$

Dieses zur Klarstellung.

Herr Knüpfer[1]) hat diese Formeln einer Prüfung unterzogen. Ueber die Art, wie die einzelnen Grössen bestimmt wurden, ist auf die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 255 (1898).

Abhandlung zu verweisen. Die Schlussergebnisse für zwei nach dem mitgetheilten Schema gekoppelte Elemente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur °C.	Element I $10^3 P$		Element II $10^3 P$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
39,9	+ 1,0	+ 0,6	— 14,1	— 15,3
20,0	+ 10,5	+ 9,8	— 4,8	— 5,2
0,8	+ 17,5	+ 17,1	+ 3,7	+ 2,7

Herr Knüpfer hat seine Untersuchungen benutzt, um auch noch die Helmholtz'sche Gleichung unter 130), S. 889, zu prüfen. Nach jener Gleichung ist für Stromeinheit

$$\alpha P - \overline{Q} = \alpha \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}.$$

Die Wärmetönung $\overline{Q}$ bestimmt er aus J. Thomsen's und eigenen Versuchen zu + 31 800 Grammcalorien für Grammäquivalent, und in Watts ausgedrückt zu 31,8 × 0,000 043 4 = 0,138. Man bekommt dann nach der obigen Zusammenstellung:

Temperatur °C.	$\frac{10^3 (P - 138)}{\vartheta}$	
	Element I	Element II
39,9	— 0,437	— 0,486
20,0	— 0,435	— 0,487
0,8	— 0,439	— 0,490

also im Durchschnitt — 0,44 und — 0,49. Andererseits hat man nach derselben Zusammenstellung:

$$\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \begin{cases} \text{Element I} & \text{Element II} \\ \dfrac{P_{39,9} - P_{20}}{19,9} = -0,47 & \dfrac{P_{39,9} - P_{20}}{19,9} = -0,47 \\ \dfrac{P_{20} - P_{0,8}}{19,2} = -0,37 & \dfrac{P_{20} - P_{0,8}}{19,2} = -0,45 \end{cases}$$

$$\text{Mittel} = -0,42 \qquad \text{Mittel} = -0,46$$

was mit den berechneten Werthen gut übereinkommt.

Weiter prüfte der Genannte auch die Planck-van't Hoff'sche Wärmetönungsgleichung. Sie lautet für unseren Fall:

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{\overline{Q}}{\overline{R} \vartheta^2}. \tag{23}$$

Sieht man $\overline{Q}$ als constant an und integrirt, so folgt

$$24)\qquad log\, K_2 - log\, K_1 = -\frac{\overline{Q}}{\overline{R}}\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right).$$

Da $\overline{Q}$ und $\overline{R}$ bekannt sind, bekommt man $\frac{K_2}{K_1}$, nämlich für die obigen Temperaturen:

$$\frac{K_{20}}{K_{39,9}} = 1{,}42,\quad \frac{K_{0,8}}{K_{39,9}} = 2{,}08.$$

Nun ist aber auch

$$25)\qquad K = log\,\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}},$$

also kann man nach Gleichung 21) diese Grösse aus der elektromotorischen Kraft und den zugehörigen Concentrationen ermitteln (Berechnungsweisen, auf die wir noch zurückkommen). Man erhält dann

$$\frac{K_{20}}{K_{39,9}} = 1{,}45,\quad \frac{K_{0,8}}{K_{39,9}} = 2{,}06.$$

Unmittelbare chemische Bestimmung von c'_{SCN} und c'_{Cl} liess nun aus 25) gleichfalls K ermitteln. So fand sich

$$\frac{K_{20}}{K_{39,9}} = 1{,}46,\quad \frac{K_{0,8}}{K_{39,9}} = 2{,}05.$$

Es ist höchst bemerkenswerth, wie alle Zahlen zusammen stimmen, die Helmholtz'sche Theorie also mit der Dissociationstheorie, und beide mit den Thatsachen hier in Einklang sind.

Weiter betrachten wir eine von Herrn Ogg[1]) studierte Combination mit ebenfalls verschiedenen Elektrolyten. Die Elektroden sind von einander verschieden, das umspülende Elektrolyt enthält aber das Metall der betreffenden Elektrode in seinem Salz. Ausserdem besitzen die Elektrolyte das gleiche Anion. Die Elemente entsprechen alsdann dem Daniell'schen Element. Herr Ogg benutzte Silber und Quecksilber als Elektroden, die Elektrolyte waren also Silbernitrat und Mercuronitrat, beide gelöst in 0,1-norm. Salpetersäure, welche auch als Verbindungsflüssigkeit der beiden Elektrolyte diente. Das Concentrationsverhältniss der beiden Elektrolyte verhielt sich wie 2 zu 1 und wie 10 zu 1. Also war schematisch im ersten Falle:

Ag	$x\,AgNO_3$ gelöst in 0,1 n. HNO_3	0,1 n. HNO_3	$\frac{x}{2}\,\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$ gelöst in 0,1 n HNO_3	Hg.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 285 (1898).

Indem wieder die Kräfte zwischen den Lösungen vernachlässigt werden und mit c'' die Concentration der Silberionen, mit c' die der Mercuroionen an den betreffenden Elektroden bezeichnet werden, hat man:

$$26_1)\qquad P = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_1 e}\log c'' - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_2 e}\log c' + P_2 - P_1$$

oder

$$26_2)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_1 e}\log\frac{c''}{c_0''} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_2 e}\log\frac{c'}{c_0'}.$$

c_0'', c_0' bedeuten diejenigen betreffenden Ionenconcentrationen, bei denen die Elektrodenpotentiale Null werden. Da $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ ist, so haben wir:

$$27)\quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\log\frac{c''}{c_0''} - \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\log\frac{c'}{c_0'} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\log\frac{\sqrt{c_0'}}{c_0''} - \log\frac{\sqrt{c'}}{c''}\right)$$

$$= 0{,}058\left(\log_{10}\frac{\sqrt{c_0'}}{c_0''} - \log_{10}\frac{\sqrt{c'}}{c''}\right).$$

Für die Differenz zweier Elemente bekommt man, wenn das eine Element mit 1, das andere mit 2 bezeichnet wird,

$$28)\qquad \varDelta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\log\frac{c_2''}{c_1''} - \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\log\frac{c_2'}{c_1'}.$$

In den Versuchen war $\frac{c_2''}{c_1''} = \frac{c_2'}{c_1'} = {}^1/_2$ bezw. ${}^1/_{10}$ und $\vartheta = 291$. Demnach ergab sich:

	x	$^1/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$
P	beobachtet	— 0,0057	+ 0,0027	+ 0,0320
	berechnet	— 0,0057 angen.	+ 0,0030	+ 0,0320

also abermals gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Erfahrung [1]).

Herr Nernst hat ähnliche Elemente studirt, also Concentrationselemente mit verschiedenen Elektrolyten, die er entgegenlaufend koppelt. Die Elektrolyte aller Elemente waren nach dem Schema an einander gereiht:

$$0{,}1\,KCl \mid 0{,}01\,KCl \mid 0{,}01\,HCl \mid 0{,}1\,HCl \mid 0{,}1\,KCl.$$

Da

$$0{,}01\,KCl \mid 0{,}01\,HCl + 0{,}1\,HCl \mid 0{,}1\,KCl = 0$$

gesetzt werden darf, trotz Verschiedenheit der Concentrationen in den beiden Combinationen, bleibt nur

$$0{,}1\,KCl \mid 0{,}01\,KCl + 0{,}01\,HCl \mid 0{,}1\,HCl,$$

[1]) Weitere entsprechende Untersuchungen kommen später noch zur Sprache.

was eben zwei gegen einander geschaltete Concentrationselemente ergiebt. Das Concentrationsverhältnis ist in beiden Elementen das gleiche. Wir haben also für diese Anioncombination, wenn c_1 die geringere, c_2 die höhere Ionenconcentration in jeder der beiden Combinationen bezeichnet, weil es sich um gleiche und einwerthige Anionen handelt,

$$29)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}\right) log \frac{c_2'}{c_1'}.$$

Darf man vollständige Dissociation, oder wenigstens in beiden Lösungen gleiche, voraussetzen, so wird die Gleichung

$$30)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}\right) log \frac{(c_2)}{(c_1)},$$

wo c_2, c_1 sich auf die Elektrolyte selbst beziehen vor aller Dissociation. Mit den S. 630 gegebenen Beweglichkeiten nach **Kohlrausch** erhält man:

Elektrolyte	$\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} - l_2'}$	P	$\frac{P}{\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}}$
KCl, $NaCl$	+ 0,237	+ 0,011	0,0469
KCl, $LiCl$	+ 0,366	+ 0,018	0,0500
KCl, NH_4Cl	+ 0,019	+ 0,0004	0,0211 !
NH_4Cl, $NaCl$	+ 0,218	+ 0,0098	0,0450
KCl, HCl	— 0,688	— 0,0357	0,0519
KCl, HNO_3	— 0,719	— 0,0378	0,0526
KCl, $SO_3C_9H_{11}$	— 0,902	— 0,0469	0,0520

Die Zahlen der letzten Spalte sollten einander gleich sein. Sie sind es auch mit hinreichender Annäherung, nur eine Zahl fällt aus der Reihe heraus, sie ist durch ein Ausrufungszeichen gekennzeichnet. Der theoretische Werth der Zahlen beträgt $\frac{\overline{R}\vartheta}{e} log 10 = 0{,}0580$, von dem sie freilich alle in gleicher Richtung abweichen.

Das Gegenstück zu Elementen mit verschiedenen Elektrolyten, aber gleichem Lösungsmittel bilden Elemente mit gleichem Elektrolyt und verschiedenem Lösungsmittel. Solche Elemente nennen wir **Vertheilungselemente**. Das Elektrolyt vertheilt sich zwischen den beiden Lösungsmitteln und es kann dabei ein Gleichgewicht entstehen oder ein solches auch fehlen. Herr **Luther**[1]) hat darüber eine Betrachtung angestellt. Der Einfachheit halber wird ein binäres Elektrolyt mit gleichwertigen Ionen genommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 528 (1896).

Die beiden Lösungen seien durch I und II gekennzeichnet. Dann haben wir als freie Energien

$$31)\quad \begin{cases} \text{Kation in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{I}}^{\cdot}) & \text{Anion in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}') \\ \quad " \quad " \text{ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}^{\cdot}) & \quad " \quad " \text{ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}'). \end{cases}$$

Die $-\vartheta\varphi$ sind die freien Energien für Concentrationen gleich 1, wenn irgend welche elektrische Spannungen nicht herrschen. Treten solche Spannungen P hinzu, so vermehren sich nach dem Helmholtz'schen Satze die freien Energien um $\pm Pe$, das $+$ Zeichen hat auf die Kationen, das $-$ Zeichen auf die Anionen Bezug. Also bekommen wir jetzt als freie Energien

$$32)\quad \begin{cases} \text{Kation in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{I}}^{\cdot}) + eP_{\mathrm{I}} \\ \quad " \quad " \text{ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}^{\cdot}) + eP_{\mathrm{II}} \\ \text{Anion in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}') - eP_{\mathrm{I}} \\ \quad " \quad " \text{ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}') - eP_{\mathrm{II}} \end{cases}$$

Wenn für jede der Ionenarten Vertheilungs**gleichgewicht** herrscht, müssen die freien Energien der betreffenden Ionen gleich sein. Ohne elektrische Spannungen folgt hieraus, indem diese zugehörigen Concentrationen mit $\bar{c}$ bezeichnet werden,

$$33)\qquad \log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}^{\cdot}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}^{\cdot}} = \frac{1}{\overline{R}}(\psi_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}^{\cdot}), \quad \log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} = \frac{1}{\overline{R}}(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}'),$$

Gleichungen, die uns schon bekannt sind (Bd. 3, 1, S. 114).

Bestehen dagegen elektrische Spannungen, so wird nach 32)

$$34)\quad \begin{cases} +e(P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}}) = -\overline{R}\vartheta\log\dfrac{\bar{c}_{\mathrm{I}}^{\cdot}}{c_{\mathrm{II}}^{\cdot}} + \vartheta(\psi_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}^{\cdot}), \\ -e(P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}}) = -\overline{R}\vartheta\log\dfrac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} + \vartheta(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}'). \end{cases}$$

Daraus folgt

$$35)\ 2e(P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}}) = \overline{R}\vartheta\left(\log\frac{c_{\mathrm{I}}'}{c_{\mathrm{II}}'} - \log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}^{\cdot}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}^{\cdot}}\right) + \vartheta(\psi_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{I}}' + \psi_{\mathrm{II}}').$$

Im Gleichgewicht aber müssen wir haben $c' = c^{\cdot}$, also ergiebt sich

$$36)\quad P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}} = \frac{\vartheta}{2e}(\psi_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{I}}' + \psi_{\mathrm{II}}') = \frac{\vartheta}{2e}[\psi_{\mathrm{I}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{I}}' - (\psi_{\mathrm{II}}^{\cdot} - \psi_{\mathrm{II}}')].$$

Da die Grösse rechter Hand nur von Druck und Temperatur abhängt, ist also die elektromotorische Kraft an der Grenzfläche zweier Lösungen, zwischen denen ein Vertheilungsgleichgewicht besteht, unabhängig von der Concentration der Ionen, nur abhängig von Druck und Temperatur. Dieser Satz rührt also von Herrn Luther her. Der Genannte macht noch auf folgende Beziehung aufmerksam. Addirt man die beiden Gleichungen 34), so ergiebt sich





$$37_1)\qquad \bar{R}\left(\log\frac{\dot{c}_{\rm I}}{\dot{c}_{\rm II}}+\log\frac{\bar{c}'_{\rm I}}{c'_{\rm II}}\right)=(\dot{\psi}_{\rm I}-\dot{\psi}_{\rm II}-\psi'_{\rm I}+\psi'_{\rm II})$$

oder

$$37_2)\qquad \frac{\dot{c}_{\rm I}}{\dot{c}_{\rm II}}=\frac{\bar{c}'_{\rm I}}{\dot{c}'_{\rm II}}=e^{\frac{\dot{\psi}_{\rm I}-\dot{\psi}_{\rm II}+\psi'_{\rm I}-\psi'_{\rm II}}{2\bar{R}}}=e^{\frac{\dot{\psi}_{\rm I}+\psi'_{\rm I}-(\dot{\psi}_{\rm II}+\psi'_{\rm II})}{2\bar{R}}}.$$

Das Concentrationsverhältniss der gleichartigen Ionen im Vertheilungsgleichgewicht ist also durch die elektrische Spannung nicht beeinflusst und wiederum nur von Temperatur und Druck abhängig.

Potential und Vertheilungsverhältniss hängen so von der Aenderung ab, die die Grösse $\dot{\psi}-\psi'$, bezw. $\dot{\psi}+\psi'$ bei dem Uebergange von dem einen Lösungsmittel zu dem anderen erfährt.

Herr Luther zeigt, dass man durch gleiche Betrachtungen auch zu den bekannten Formeln für das Potential einer Elektrode gegen eine Lösung gelangen kann, deren Elektrolyt ihren Stoff als Ion enthält. Nennt man die freie Energie der Elektrode, wenn sie zum Potential 0 geladen ist, $-\vartheta\psi_E$, so wächst diese Energie um $+eP_E$, sobald der Elektrode das Potential P_E ertheilt ist. Soll nun Gleichgewicht zwischen der Elektrode und den umgebenden Ionen ihres Stoffes bestehen, wir wollen die Elektrode als Kathode, die Ionen als Kationen ansehen, so muss man haben

$$38)\qquad -\vartheta\psi_E+eP_E=\bar{R}\vartheta\log\dot{c}-\vartheta\dot{\psi}+eP_{\rm L\ddot{o}sung},$$

also

$$39_1)\quad P_K=(P_{\rm L\ddot{o}sung}-P_{\rm Elektrode})=-\frac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(\log\dot{c}-(\dot{\psi}-\psi_E)\frac{1}{\bar{R}}\right),$$

und wenn

$$40)\qquad (\dot{\psi}-\psi_E)\frac{1}{\bar{R}}=\log\dot{\gamma}$$

gesetzt wird:

$$39_2)\qquad P_K=-\frac{\bar{R}\vartheta}{e}\log\frac{\dot{c}}{\dot{\gamma}},$$

die bekannte Gleichung mit $\varepsilon=1$.

Wir bilden, um weitere Sätze des Herrn Luther zu gewinnen, von beiden Lösungen ein Kationelement, und haben demnach nach 39_1):

$$41)\qquad \begin{cases} P_K^{(\rm I)}=\dfrac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(\log\dot{c}_{\rm I}-(\dot{\psi}_{\rm I}-\psi_E^{(\rm I)})\dfrac{1}{\bar{R}}\right),\\ P_K^{(\rm II)}=\dfrac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(\log\dot{c}_{\rm II}-(\dot{\psi}_{\rm II}-\psi_E^{(\rm II)})\dfrac{1}{\bar{R}}\right),\end{cases}$$

also

$$42)\qquad P_K^{(\rm I)}-P_K^{(\rm II)}=\frac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(\log\frac{\dot{c}_{\rm I}}{\dot{c}_{\rm II}}-\frac{1}{\bar{R}}(\dot{\psi}_{\rm I}-\dot{\psi}_{\rm II})+\frac{1}{\bar{R}}(\psi_E^{(\rm I)}-\psi_E^{(\rm II)})\right).$$

Da das Metall der Elektroden das gleiche ist, muss $\psi_E^{(I)} = \psi_E^{(II)}$ sein, somit wird

$$P_K^{(I)} - P_K^{(II)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\log\frac{\bar{c}_I^{\cdot}}{\bar{c}_{II}^{\cdot}} - \frac{1}{\overline{\overline{R}}}(\psi_I^{\cdot} - \psi_{II}^{\cdot})\right). \tag{43}$$

In gleicher Weise haben wir für ein Anionelement

$$P_A^{(I)} - P_A^{(II)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\log\frac{\bar{c}_I'}{\bar{c}_{II}'} - \frac{1}{\overline{\overline{R}}}(\psi_I' - \psi_{II}')\right). \tag{44}$$

Beachten wir aber die Gleichungen unter 34), so folgt

$$P_K^{(I)} - P_K^{(II)} + (P_I - P_{II}) = 0, \tag{45}$$

$$P_A^{(I)} - P_A^{(II)} - (P_I - P_{II}) = 0. \tag{46}$$

Diese Gleichungen besagen aber, dass aus Lösungen mit gleichem Elektrolyt, das sich in ihnen im Vertheilungsgleichgewicht befindet, kein Concentrationselement, weder ein Kation-, noch ein Anionelement, zusammensetzen lässt.

Addiren wir die beiden letzten Gleichungen, so folgt

$$P_A^{(I)} + P_K^{(I)} = P_A^{(II)} + P_K^{(II)}. \tag{47}$$

Bilden wir also aus zwei im Vertheilungsgleichgewicht befindlichen Lösungen je ein Anion-Kation-Element, so sind die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Elemente gleich.

Die Subtraction der Gleichungen unter 45) und 46) ergiebt

$$P_I - P_{II} = \tfrac{1}{2}[P_A^{(I)} - P_A^{(II)} - (P_K^{(I)} - P_K^{(II)})]. \tag{48}$$

Wir setzen nunmehr für die P ihre Werthe nach 39_2) ein. Aus der Gleichung 47) folgt dann, indem wir noch der grösseren Allgemeinheit wegen Anionen und Kationen als verschiedenwerthig annehmen:

$$\frac{1}{\varepsilon'}\log\frac{\bar{c}_I'}{\gamma_I'} + \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}\log\frac{\bar{c}_I^{\cdot}}{\gamma_I^{\cdot}} = \frac{1}{\varepsilon'}\log\frac{\bar{c}_{II}'}{\gamma_{II}'} + \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}\log\frac{\bar{c}_{II}^{\cdot}}{\gamma_{II}^{\cdot}} \tag{49_1}$$

oder

$$\frac{\bar{c}_I^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}}\;\bar{c}_I'^{\,\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_I^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}}\;\gamma_I'^{\,\frac{1}{\varepsilon'}}} = \frac{\bar{c}_{II}^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}}\;\bar{c}_{II}'^{\,\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_{II}^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}}\;\gamma_{II}'^{\,\frac{1}{\varepsilon'}}}. \tag{49_2}$$

Zugleich ist

$$\varepsilon^{\cdot}\bar{c}_I^{\cdot} = \varepsilon'\bar{c}_I', \quad \varepsilon^{\cdot}\bar{c}_{II}^{\cdot} = \varepsilon'\bar{c}_{II}', \tag{50}$$

so dass wir auch schreiben können

$$\frac{\bar{c}_I^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}+\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_I^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}}\;\gamma_I'^{\,\frac{1}{\varepsilon'}}} = \frac{\bar{c}_{II}^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}+\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_{II}^{\cdot\,\frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}}\;\gamma_{II}'^{\,\frac{1}{\varepsilon'}}}. \tag{49_3}$$

Gehen alle Aenderungen so langsam vor sich, dass der Zustand jeder der Lösungen sich immer unendlich nahe dem Dissociationsgleichgewicht hält, so dürfen wir annehmen

$$\text{51)} \qquad \dot{\bar{c}}_{I}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}+\frac{1}{\varepsilon'}} = K_{I}\,\bar{c}_{I}; \qquad \dot{\bar{c}}_{II}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}+\frac{1}{\varepsilon'}} = K_{II}\,\bar{c}_{II},$$

woselbst die K die Dissociationscoefficienten und die $\bar{c}$ die Concentrationen der Lösungen sind mit Bezug auf den noch undissociirten Theil des Salzes. Also wird dann

$$\text{52}_1) \qquad \frac{\dot{\gamma}_{I}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{I}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}}{\dot{\gamma}_{II}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{II}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}} = \frac{K_{I}}{K_{II}}\,\frac{\bar{c}_{I}}{\bar{c}_{II}}.$$

$\frac{\bar{c}_{I}}{\bar{c}_{II}}$ ist der Vertheilungscoefficient des noch undissociirten Elektrolyts zwischen den beiden Lösungsmitteln, nennen wir ihn L, so wird

$$\text{52}_2) \qquad \frac{\dot{\gamma}_{I}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{I}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}}{\dot{\gamma}_{II}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{II}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}} = L\,\frac{K_{I}}{K_{II}} = \bar{K}$$

und $\bar{K}$ hängt nur von Druck und Temperatur ab, nicht von den Concentrationen, noch von den Lösungsmitteln. Also ergiebt sich, *dass die elektromotorische Kraft eines Elementes mit gesättigtem Elektrolyt und umkehrbarer Kathode und Anode unabhängig ist vom Lösungsmittel.*

Aus der Gleichung 48) erhalten wir für das Vertheilungspotential zwischen den beiden Lösungen

$$\text{53}_1) \qquad P_{I} - P_{II} = \frac{\bar{R}\vartheta}{2e}\left(\frac{1}{\dot{\varepsilon}}\log\frac{\dot{\bar{c}}_{I}}{\dot{\bar{c}}_{II}}\,\frac{\dot{\gamma}_{II}}{\dot{\gamma}_{I}} - \frac{1}{\varepsilon'}\log\frac{\bar{c}_{I}'}{\bar{c}_{II}'}\,\frac{\gamma_{II}'}{\gamma_{I}'}\right).$$

Da

$$\text{54)} \qquad \frac{\dot{\bar{c}}_{I}}{\dot{\bar{c}}_{II}} = \frac{\bar{c}_{I}'}{\bar{c}_{II}'}$$

sein muß, folgt auch

$$\text{53}_2) \quad P_{I} - P_{II} = \frac{\bar{R}\vartheta}{2e}\left[\frac{1}{\dot{\varepsilon}}\log\frac{\dot{\gamma}_{II}}{\dot{\gamma}_{I}} - \frac{1}{\varepsilon'}\log\frac{\gamma_{II}'}{\gamma_{I}'} + \left(\frac{1}{\dot{\varepsilon}} - \frac{1}{\varepsilon'}\right)\log\frac{\dot{\bar{c}}_{I}}{\dot{\bar{c}}_{II}}\right].$$

Für ein Elektrolyt mit gleichwerthigen Ionen wird hiernach

$$\text{55)} \quad P_{I} - P_{II} = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{\dot{\gamma}_{II}}{\dot{\gamma}_{I}} - \log\frac{\gamma_{II}'}{\gamma_{I}'}\right) = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{\dot{\gamma}_{II}}{\gamma_{II}'} - \log\frac{\dot{\gamma}_{I}}{\gamma_{I}'}\right),$$

die elektromotorische Kraft zwischen den beiden Lösungen ist dann *unabhängig von den Concentrationen.* Sie ist bestimmt durch die Aenderung der Grösse $\frac{\dot{\gamma}}{\gamma'}$ beim Uebergang aus der einen Lösung in die andere.

Herr Luther hat die von ihm abgeleiteten Sätze, so weit möglich, auch experimentell geprüft. Zunächst den Satz, dass die elektromotorische Kraft von Anion-Kation-Elementen, in seiner Bezeichnung heteronomer Elemente, mit gesättigtem Elektrolyt und verschiedenen Lösungsmitteln unabhängig ist von diesen Mitteln. Die Elektrolyte waren Sulfate, die Anode war dementsprechend Quecksilber im festen Quecksilbersulfat, die Kathode das Metall der Sulfate. Als verschiedene Lösungsmittel wurden verschieden zusammengesetzte Mischungen von Aethylalkohol bezw. Methylalkohol in Wasser benutzt. Folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse für die elektromotorische Kraft in Volt:

Procente des Alkohols	Elektrolyt $ZnSO_4$				Elektrolyt $CdSO_4$				Elektrolyt $CuSO_4$			
	Aethylalkohol		Methylalkohol		Aethylalkohol		Methylalkohol		Aethylalkohol		Methylalkohol	
	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.
0	1,425	1,447	1,425	1,447	1,060	1,062	1,060	1,062	0,359	0,372	0,359	0,372
10	1,423	1,445	1,425	1,445	1,055	1,060	—	—	0,361	0,373	—	—
20	—	—	—	—	—	—	1,057	1,057	—	—	0,358	0,376
30	1,422	1,444	1,421	1,445	1,055	1,058	—	—	0,359	0,375	—	—
40	—	—	—	—	—	—	1,055	1,055	—	—	0,353	0,372
50	1,418	1,441	1,420	1,443	1,058	1,058	1,055	1,055	0,355	0,365	0,353	0,367

Der Satz ist also vollständig bewahrheitet, die Kraft ist auch unabhängig von der Temperatur.

Sodann wurden Untersuchungen mit nicht gesättigten Lösungen des Elektrolyts angestellt. Die Elektrolyte und die Lösungsmittel waren die gleichen wie oben, die Temperatur betrug gegen 20° C. In allen Fällen zeigte sich, dass die elektromotorische Kraft abnahm mit abnehmendem Wassergehalt, also zunehmendem Alkoholgehalt, ferner nahm sie ab mit wachsender Concentration, also abnehmender Verdünnung. Nach dem Früheren ist hieraus zu schliessen, dass bei einem Vertheilungsgleichgewicht zwischen wässerigen und alkoholischen Lösungen die ersteren die stärkeren sind. Das haben wir auch aus ganz anderen Erscheinungen geschlossen (S. 513). Wegen der Zahlen und der weiteren Untersuchungen des Genannten sei auf die Abhandlung verwiesen. Einiges kommt noch zur Sprache.

Herr Abel[1]) hat die Theorie von Luther verallgemeinert. Er setzt für die elektromotorische Kraft z. B. eines Kationelementes mit gleichwerthigen Ionen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 612 (1906).

$$56)\quad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{\dot{\gamma}_I}{\dot{\bar{c}}_I} + \frac{\dot{l}_I - l'_I}{\dot{l}_I + l'_I}\log\frac{\dot{c}_I}{\dot{\bar{c}}_I} + \log\frac{\dot{c}_{II}}{\dot{\gamma}_{II}} + \frac{\dot{l}_{II} - l'_{II}}{\dot{l}_{II} + l'_{II}}\log\frac{\bar{c}_{II}}{\dot{c}_{II}}\right.$$
$$\left. + x\log\frac{L_K\dot{\bar{c}}_I}{\dot{\bar{c}}_{II}} + (1-x)\log\frac{\bar{c}'_{II}}{L_A\bar{c}'_I}\right).$$

Die $\bar{c}$ bedeuten wieder die Concentrationen im Vertheilungsgleichgewicht. Da bei solchem Gleichgewicht nach dem Luther'schen Satz das Potential Null sein muss, bekommt man für $c = \bar{c}$

$$57_1)\quad 0 = \log\frac{\dot{\gamma}_I}{\dot{\bar{c}}_I} + \log\frac{\dot{\bar{c}}_{II}}{\dot{\gamma}_{II}} + x\log\frac{L_K\dot{\bar{c}}_I}{\dot{\bar{c}}_{II}} + (1-x)\log\frac{\bar{c}'_{II}}{L_A\bar{c}'_I}.$$

Die L sind die specifischen Vertheilungscoefficienten des Kation bezw. Anion zwischen den beiden Lösungsmitteln. Die Grösse x, von der nichts gesagt ist, soll wohl der Kation-Ueberführungszahl entsprechen infolge der Vertheilung. Wir können aber setzen

$$58)\quad L_K = \frac{\dot{\bar{c}}_{II}}{\dot{\bar{c}}_I},\ L_A = \frac{\bar{c}'_{II}}{\bar{c}'_I},$$

also

$$59)\quad L_K L_A = \frac{\dot{\bar{c}}_{II}\bar{c}'_{II}}{\dot{\bar{c}}_I\,\bar{c}'_I} = \left(\frac{\dot{\bar{c}}_{II}}{\dot{\bar{c}}_I}\right)^2 = \left(\frac{c'_{II}}{c'_I}\right)^2$$

und

$$60)\quad \frac{1}{L_A} = \left(\frac{\dot{\bar{c}}_I}{\dot{\bar{c}}_{II}}\right)^2 L_K.$$

Demnach ergiebt die obige Gleichung unter 57_1)

$$57_2)\quad \log\frac{\dot{\gamma}_I}{\dot{\bar{c}}_I} + \log\frac{\dot{\bar{c}}_{II}}{\dot{\gamma}_{II}} + \log\frac{L_K\dot{\bar{c}}_I}{\dot{\bar{c}}_{II}} = 0,$$

also unabhängig von der Ueberführung durch Vertheilung. Hieraus aber folgt

$$61)\quad \frac{\dot{\gamma}_{II}}{\dot{\gamma}_I} = L_K,$$

so dass für diese Grenzconcentrationen die gleiche Bedingung gelten würde wie für die Concentrationen im Vertheilungsgleichgewicht überhaupt.

Nunmehr ergiebt die Gleichung 56), gehörig zusammengezogen,

$$62)\quad P_K = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\frac{2l'_I}{\dot{l}_I + l'_I}\log\frac{\dot{c}_I}{\dot{\bar{c}}_I} + \frac{2l'_{II}}{\dot{l}_{II} + l'_{II}}\log\frac{\dot{\bar{c}}_{II}}{\dot{c}_{II}}\right)$$

als Potential für ein Kation-Vertheilungselement. Und entsprechend

$$63)\quad P_A = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\frac{2\dot{l}_I}{\dot{l}_I + l'_I}\log\frac{\bar{c}'_I}{c'_I} + \frac{2\dot{l}_{II}}{\dot{l}_{II} + l'_{II}}\log\frac{c'_{II}}{\bar{c}'_{II}}\right)$$

für ein Anion-Vertheilungselement.

Die beiden Lösungsmittel sind als nicht mischbar angesehen. Herr Abel entwickelt auch Formeln für den Fall, dass diese Mittel auch mischbar sind, an der Grenzfläche also in einander diffundirende Lösungsmittelschichten sich ausbilden. Es darf auf die Abhandlung verwiesen werden, da zu entwickelten Formeln nicht gelangt wird und Versuchsmaterial fehlt. Ausserdem sei noch auf die Auseinandersetzungen S. 817 aufmerksam gemacht.

Wir behandeln nun ein Element mit Zwischenvorgängen nach den Untersuchungen der Herren Haber und Russ[1]). Die Elektrolyte waren Chinon $C_6H_4O_2$ und Hydrochinon $C_6H_6O_2$. In einer Bestimmungsreihe wurden beide Elektrolyte aus ihrer Resultante, Chinhydron, $\begin{matrix} C_6H_4O & OH_4C_6 \\ HO & HO \end{matrix}$, durch Spaltung in einer durch Schwefelsäure angesäuerten Wasseralkoholmischung gewonnen, in welchem Falle sie in äquivalenten Mengen entstehen. Bei einer anderen solchen Reihe wurden sie in der gleichen Mischung in beliebigen Mengen gelöst. Da im letzteren Falle durch Komposition umgekehrt Chinhydron entstehen kann, wird es sich allgemein um eine Lösung von Chinhydron, Chinon und Hydrochinon handeln. Es wurde die Potentialdifferenz einer solchen Lösung gegen eine Wasserstoffelektrode, eine mit Wasserstoff gesättigte Platinelektrode, bestimmt, also

$$Pt(H_2) \mid \text{Lösung von Chinhydron, Chinon, Hydrochinon.}$$

Unter dem Einfluss des Wasserstoffs tritt eine Reduction des Chinons zu Hydrochinon ein, und da Hydrochinon sich in Wasserstoff und Chinon spaltet, haben wir die umkehrbare Reaktion

$$C_6H_4O_2 + H_2 \rightleftarrows C_6H_6O_2.$$

Ausserdem handelt es sich um Spaltung von Chinhydron in Chinon und Hydrochinon und um Verbindung dieser Stoffe zu Chinhydron, also ebenfalls um einen umkehrbaren Vorgang. Es kann also in der That ein Gleichgewichtszustand eintreten. Bezeichnet man Chinhydron mit Chy, Chinon mit Ch, Hydrochinon mit Hych, so lautet die Gleichung für das Potential gegen die Wasserstoffelektrode, da hier ε gleich 2 ist:

$$64_1) \qquad P_{H_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left\{log\left(\frac{c_{Ch}\,c_{Hych}}{c_{Chy}^2}\,\frac{c_{Ch}\,c_H^2}{c_{Hych}}\right) - log\,K\right\}.$$

Ein Factor für die Spaltung des Hydrochinons in Wasserstoff und Chinon ist nicht hinzuzufügen, da dieses schon in dem für die Zusammensetzung jenes Stoffes aus den Componenten zum Ausdruck kommt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 257 (1904).

Zusammengezogen erhält man

$$64_2)\qquad P_{H_2} = \frac{c}{2e}\,\overline{R}\vartheta\left(\log\frac{c_{Ch}^2\,c_H^2}{c_{Chy}^2} - \log K\right),$$

und wenn man ansetzt

$$65)\qquad c_{Ch}\,c_{Hych} = c_{Chy}^2\,K',$$

wird

$$66)\qquad P_{H_2} = \frac{1}{2e}\,\overline{R}\vartheta\left(\log\frac{c_{CH}\,c_H^2}{c_{Hych}} - \log\overline{K}\right).$$

Diese Formel nimmt Jahn an[1]). Die Verfasser der betreffenden Abhandlung setzen einfacher, indem sie c_H als unveränderlich ansehen:

$$67)\qquad P_{H_2} = \frac{1}{2c}\,\overline{R}\vartheta\left(\log\frac{c_{Ch}}{c_{Hych}} - \log\overline{K}\right).$$

Eine quantitative Prüfung hat nicht stattgefunden, sondern nur eine qualitative. Man darf nämlich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass c_H in der That constant ist, ebenso ist $\frac{c_{Ch}}{c_{Hych}}$ constant und $\frac{c_{Ch}\,c_{Hych}}{c_{Chy}}$ darf wenigstens annähernd als constant angesehen werden, d. h. alle diese Grössen sollen nicht von der Concentration des Chinhydrons abhängen. Alsdann lehren alle Formeln, dass die elektromotorische Kraft ebenfalls von der Concentration des Chinhydrons unabhängig ausfallen muß. Das haben die Versuche der Genannten bestätigt. Sie fanden:

$10^3\,N_{Chy}$	P_{H_2} in Volt
0,0031	0,7405
0,0062	0,7415
0,0125	0,7420
0,025	0,7425
0,05	0,7425

Das Ansteigen der elektromotorischen Kraft mit wachsender Concentration des Chinhydrons ist so geringfügig, dass erstere als constant angesehen werden darf.

Bringt man die Componenten des Chinhydrons nicht auf dem natürlichen Wege der Dissociation hervor, sondern mischt diese in willkürlichen Mengen, so kann nur Jahn's Formel unter 66) zutreffen, falls sich nicht in der Lösung aus den Componenten Chinhydron bildet, was selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist. Bleiben wir bei

[1]) Grundriss der Elektrochemie, S. 327 (1905).

der Formel von Jahn, so zeigt sie, dass P_{H_2} mit fallendem Verhältniss von $\frac{c_{Cy}}{c_{Hych}}$ fallen muss. Das bestätigen die Versuche. Es fand sich:

$10^3 N_{Ch}$	$10^3 N_{Hych}$	$\frac{N_{Ch}}{N_{Hych}}$	P_H	
0,1	0,0	∞	0,7970	
				0,0096
0,1	0,0031	32	0,7874	
				0,0071
0,1	0,0062	16	0,7803	
				0,0060
0,1	0,0025	8	0,7743	
				0,0069
0,1	0,025	4	0,7674	
				0,0067
0,1	0,05	2	0,7607	

Die Differenzen sollten zufolge der Verhältnisszahlen betragen $\frac{1}{2e}\bar{R}\vartheta \log 2$. Dieses gäbe nach Gleichung 35) auf S. 911 den Betrag 0,0087, was dem Mittelwerth der in der Zusammenstellung verzeichneten Differenzen mit 0,0073 sehr nahe kommt. In einer anderen Versuchsreihe fand sich dieser Mittelwerth sogar geradezu gleich dem theoretischen Betrage 0,0087. Auf die Richtigkeit der Reactionsgleichungen kann hieraus selbstverständlich nicht geschlossen werden.

Wir sahen, dass das Ueberführungspotential zwischen zwei verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyts betrug für gleichwerthige Ionen

$$68)\qquad P_F = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[z^{\cdot}(\log c_K^{\cdot} - \log c_A^{\cdot}) - z'(\log c'_A - c'_K)\right],$$

woraus folgt

$$69_1)\qquad P_F = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\int_{c_A^{\cdot}}^{c_K^{\cdot}} z^{\cdot}\frac{dc}{c} - \int_{c'_A}^{c'_K} z'\frac{dc}{c}\right]$$

oder

$$69_2)\qquad P_F = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\int_{c_A^{\cdot}}^{c_K^{\cdot}} \frac{c^{\cdot} l^{\cdot}}{c^{\cdot} l^{\cdot} + c' l'}\frac{dc}{c} - \int_{c'_A}^{c'_K} \frac{c' l'}{c^{\cdot} l^{\cdot} + c' l'}\frac{dc}{c}\right].$$

Da $c^{\cdot} = c'$ sein sollte, ist die Aenderung der Formel bisher rein formal. Nun fügen wir zu den Lösungen des Concentrationselementes ein neues Elektrolyt hinzu, welches mit dem bestehenden Elektrolyt das Kation gemeinsam hat, $\xi^{\cdot}$ sei die Concentration des Kation, λ' die Beweglichkeit des Anion dieses hinzugefügten Elektrolyts. Dann haben wir zu ersetzen $c^{\cdot}$ durch $c^{\cdot} + \xi^{\cdot}$, $c^{\cdot} l^{\cdot}$ durch $(c^{\cdot} + \xi^{\cdot}) l^{\cdot}$, $c^{\cdot} l'$ durch $c^{\cdot} l' + \xi^{\cdot}\lambda'$. Nehmen wir an, dass die beiden Elektrolyte sich in keiner Weise

beeinflussen, und dass auch das zweite Elektrolyt dem ersten gleichwerthig binär ist, so haben wir hiernach, wenn die Concentration des zugesetzten Elektrolyts überall die gleiche ist,

$$70_1)\qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\int_{\dot{c}_A}^{\dot{c}_K} \frac{(\dot{c}+\dot{\xi})\dot{l}}{(\dot{c}+\dot{\xi})\dot{l}+\dot{c}\,l'+\dot{\xi}\,\lambda'}\frac{d\dot{c}}{\dot{c}+\dot{\xi}} - \int_{c'_A}^{c'_K} \frac{c'\,l'}{(\dot{c}+\dot{\xi})\dot{l}+\dot{c}\,l'+\dot{\xi}\,\lambda'}\frac{d c'}{c'}\right]$$

oder

$$70_2)\qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_{\dot{c}_A}^{\dot{c}_K} \frac{c(\dot{l}-l')}{c(\dot{l}+l')+\xi(\dot{l}+\lambda')}\frac{dc}{c},$$

woraus durch Integration folgt

$$71)\qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{\dot{l}-l'}{\dot{l}+l'}\log\frac{\dot{c}_K+\dot{\xi}\dfrac{\dot{l}+\lambda'}{\dot{l}+l'}}{\dot{c}_A+\dot{\xi}\dfrac{\dot{l}+\lambda'}{\dot{l}+l'}}.$$

Wir werden später diese sehr unsichere Berechnungsweise durch eine andere physikalisch besser begründete ersetzen.

Die Formel aber rührt von den Herren Abegg und Bose[1]) her und stellt die Beeinflussung des Ueberführungspotentials dar durch Hinzufügung eines überall gleich concentrirten Elektrolyts, das mit dem ursprünglichen Elektrolyt das gleiche Kation hat und wie dieses aus gleichwertigen Ionen besteht. Bezieht sich die Gemeinsamkeit auf das Anion, so ist

$$72)\qquad P_F = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{\dot{l}-l'}{\dot{l}+l'}\log\frac{c'_K+\xi'\dfrac{\dot{\lambda}+l'}{\dot{l}+l'}}{c'_A+\xi'\dfrac{\dot{\lambda}+l'}{\dot{l}+l'}}.$$

Es ist leicht, diese Gleichungen zu verallgemeinern, hat aber noch kein Interesse. Da nun für $x > y$ stets $\frac{x+a}{y+a} < \frac{x}{y}$ ist, so folgt, dass das Potential in Richtung des Concentrationsgefälles durch einen solchen Zusatz stets verringert wird, was schon Herr Nernst erkannt hatte.

Herr Sackur[2]) hat die Formeln einer experimentellen Prüfung unterzogen und zwar an Elektrolyten und für Verbindungen, bei denen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 545 (1899). — [2]) Ibid. 38, 124 (1901).

vollständige Dissociation vorausgesetzt werden konnte. Er bildete folgende Kette:

$$\begin{array}{c|cc} & \pi_1 \quad\quad \pi_2 & \pi_3 \\ Ag\,AgCl & \begin{array}{c} KCl, c_K \\ KNO_3, \xi \end{array} \vdots \begin{array}{c} KCl, c_A \\ KNO_3, \xi \end{array} & Ag\,AgCl \end{array}$$

$$\begin{array}{c|cc} & \pi_4 \quad\quad \pi_5 & \pi_6 \\ Ag\,Cl\,Ag & \begin{array}{c} LiCl, c_A \\ KNO_3, \xi \end{array} \begin{array}{c} LiCl, c_K \\ KNO_3, \xi \end{array} & Ag\,Cl\,Ag. \end{array}$$

Sie stellt also zwei entgegengesetzte Elemente dar, mit den Potentialsprüngen π_1 bis π_6 an den Trennungsflächen. Darin ist

$$\pi_1 + \pi_6 = 0, \quad \pi_3 + \pi_4 = 0,$$

weil die Silber-Chlorsilberelektrode bei gleichen Concentrationen sich zu den beiden Elektrolyten im Wesentlichen gleich verhält. Also bleiben noch die beiden Ueberführungspotentiale π_2 und π_5. Es ist nun nach 71):

$$73) \qquad \pi_2 = + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{l_K^{\cdot} - l_{Cl}'}{l_K^{\cdot} + l_{Cl}'} \log \frac{c_K (l_K^{\cdot} + l_{Cl}') + \xi^{\cdot} (l_K^{\cdot} + l_{NO_3}')}{c_A (l_K^{\cdot} + l_{Cl}') + \xi^{\cdot} (l_K^{\cdot} + l_{NO_3}')},$$

$$74) \qquad \pi_5 = - \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{l_{Li}^{\cdot} - l_{Cl}}{l_{Li}^{\cdot} + l_{Cl}'} \log \frac{c_K^{\cdot} (l_{Li}^{\cdot} + l_{Cl}') + \xi^{\cdot} (l_{Li}^{\cdot} + l_{NO_3}')}{e_A^{\cdot} (l_{Li}^{\cdot} + l_{Cl}') + \xi^{\cdot} (l_{Li}^{\cdot} + l_{NO_3}')}.$$

Nach der Zusammenstellung auf S. 630 haben wir

$$l_K^{\cdot} = 64{,}67, \quad l_{Cl}' = 65{,}44, \quad l_{Li}^{\cdot} = 33{,}44, \quad l_{NO_3}' = 61{,}78.$$

Somit ist

$$\frac{l_K^{\cdot} - l_{Cl}'}{l_K^{\cdot} + l_{Cl}'} = - \frac{0{,}67}{120{,}11}, \quad \frac{l_{Li}^{\cdot} - l_{Cl}'}{l_{Li}^{\cdot} + l_{Cl}'} = - \frac{32{,}00}{98{,}88}.$$

π_2 erweist sich also als sehr klein gegen π_5 und es bleibt nur letzteres Potential übrig. Also kann

$$\pi_5 = P$$

gleich der ganzen gemessenen Kraft der Kette angenommen werden. Um π_5 auch berechnen zu können, setzt Herr Sackur den Quotienten unter dem Logarithmus gleich dem Verhältniss der specifischen Leitfähigkeiten der beiden Lösungen, er schreibt also:

$$75) \qquad \pi_5 = \frac{R\vartheta}{e} \frac{l_{Li}^{\cdot} - l_{Cl}'}{l_{Li}^{\cdot} + l_{Cl}'} \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

und bestimmt $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ durch besondere Versuche. So ist freilich die Prüfung der Formel keine vollständige, denn diese letztere Gleichung unterscheidet sich nicht von derjenigen für ein Ueberführungspotential ohne zusätzliches Elektrolyt. Ausser Lithiumchlorid und Kaliumnitrat wurde noch als Elektrolytpaar Salzsäure, Salpetersäure gewählt. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt:

LiCl, KNO$_3$ $\frac{l_{Li} - l'_{Cl}}{l_{Li} + l'_{Cl}} = 0{,}28$ (nach F. Kohlrausch)				HCl, HNO$_3$ $\frac{l_H - l'_{Cl}}{l_H + l'_{Cl}} = 0{,}652$ (nach Jahn)			
$10^3\,\eta_{KNO_3}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π_5 beob.	π_5 ber.	$10^3\,\eta_{HNO_3}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π_5 beob.	π_5 ber.
$10^3(\eta_{LiCl})_1 = 0{,}01$, $10^3(\eta_{LiCl})_2 = 0{,}002$				$10^3(\eta_{HCl})_1 = 0{,}01$, $10^3(\eta_{HCl})_2 = 0{,}02$			
0,005	$\frac{148 \times 10^{-5}}{72{,}2 \times 10^{-5}}$	0,0051	0,0050	0,005	$\frac{542 \times 10^{-5}}{211 \times 10^{-5}}$	0,0120	0,0120
0,01	$\frac{191 \times 10^{-5}}{116 \times 10^{-5}}$	0,0039	0,0035	0,01	$\frac{732 \times 10^{-5}}{437 \times 15^{-5}}$	0,0079	0,0084
0,02	$\frac{283 \times 10^{-5}}{209 \times 10^{-5}}$	0,0020	0,0021	0,02	$\frac{107 \times 10^{-4}}{78{,}7 \times 10^{-4}}$	0,0054	0,0050
0,04	$\frac{457 \times 10^{-5}}{390 \times 10^{-5}}$	0,0024	0,0011	0,04	$\frac{175 \times 10^{-4}}{148 \times 10^{-4}}$	0,0038	0,0027
$10^3(\eta_{LiCl})_1 = 0{,}02$, $10^3(\eta_{LiCl})_2 = 0{,}002$				$10^5(\eta_{HCl})_1 = 0{,}02$, $10^3(\eta_{HCl})_2 = 0{,}002$			
0,005	$\frac{238 \times 10^{-5}}{72{,}2 \times 10^{-5}}$	0,0078	0,0084	0,005	$\frac{91{,}2 \times 10^{-4}}{26{,}1 \times 10^{-4}}$	0,0209	0,0205
0,01	$\frac{281 \times 10^{-5}}{114 \times 10^{-5}}$	0,0061	0,0064	0,01	$\frac{107{,}6 \times 10^{-4}}{43{,}7 \times 10^{-4}}$	0,0136	0,0147
0,02	$\frac{383 \times 10^{-5}}{209 \times 10^{-5}}$	0,0034	0,0042	0,02	$\frac{141{,}6 \times 10^{-4}}{78{,}7 \times 10^{-4}}$	0,0091	0,0096
0,04	$\frac{542 \times 10^{-5}}{390 \times 10^{-5}}$	0,0028	0,0023	0,04	$\frac{216{,}5 \times 10^{-4}}{148 \times 10^{-4}}$	0,0066	0,0062
$10^3(\eta_{LiCl})_1 = 0{,}04$, $10^3(\eta_{LiCl})_2 = 0{,}002$				$10^3(\eta_{HCl})_1 = 0{,}04$, $10^3(\eta_{HCl})_2 = 0{,}002$			
0,005	$\frac{425 \times 10^{-5}}{72{,}2 \times 10^{-5}}$	0,0128	0,0124	0,005	$\frac{164 \times 10^{-4}}{26{,}1 \times 10^{-4}}$	0,0296	0,0302
0,01	$\frac{456 \times 10^{-5}}{116 \times 10^{-5}}$	0,0096	0,0098	0,01	$\frac{173{,}5 \times 10^{-4}}{43{,}7 \times 10^{-4}}$	0,0227	0,0225
0,02	$\frac{546 \times 10^{-5}}{209 \times 10^{-5}}$	0,0067	0,0067	0,02	$\frac{210 \times 10^{-4}}{78{,}7 \times 10^{-4}}$	0,0159	0,0160
0,04	$\frac{715 \times 10^{-5}}{390 \times 10^{-5}}$	0,0043	0,0042	0,04	$\frac{278 \times 10^{-4}}{148 \times 10^{-4}}$	0,0098	0,0102

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung darf also als vorhanden angesehen werden; sie besagt aber wohl nur, dass die Nernst'sche einfache Formel auch für Elektrolytgemische Anwendung findet, wenn man das Verhältniss der Ionenconcentrationen durch das der Leitfähigkeiten ersetzt. Herr Sackur[1]) hat später auf eine Anregung von Herrn Planck hin anerkannt und nachgewiesen, dass der Abegg-Bose'schen Formel nur der Charakter einer Näherungsformel

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 364 (1902).

zukommt, die Anwendung findet, wenn die Beweglichkeiten der Ionen nicht viel von einander verschieden sind.

c) Oxydations- und Reductionspotentiale und Elemente, Gasketten, Superoxydelektroden.

An das S. 936 behandelte Beispiel, welches eine Reduction betraf, können wir die Theorie der Oxydations- und Reductionselemente anschließen. Wir kommen dann auch zu den Gasketten und später zu den Elementen mit gemischten Elektroden.

Wir nehmen zunächst den einfachen Fall des Potentials einer binären Elektrolytlösung gegen eine Elektrode an. Die Werthigkeit der Ionen, Kationen oder Anionen, die in Betracht kommen, sei ε_1, die ganze Ladung ist dann $N_1 \varepsilon_1 e$. Es mögen von diesen Ionen ΔN_1 auswandern und an deren Stelle sollen ΔN_2 Ionen gleicher chemischer Art, jedoch von der Werthigkeit ε_2 einwandern. Die Ladung geht dann über in $e(N_1 \varepsilon_1 - \varepsilon_1 \Delta N_1 + \varepsilon_2 \Delta N_2)$ oder in $e[\varepsilon_1 (N_1 - \Delta N_1) + \varepsilon_2 \Delta N_2]$. Hiernach wird, wenn wir das ursprüngliche Potential mit P_1 bezeichnen, das neue Potential P_1', da chemische Aenderungen nicht eingetreten sind,

$$1)\qquad P_1' = \frac{N_1 \varepsilon_1}{(N_1 - \Delta N_1)\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \Delta N_2} P_1.$$

Wir lassen, damit das chemische Gleichgewicht nicht gestört wird, gleich viele Molekeln ein- wie austreten, setzen also $\Delta N_1 = \Delta N_2 = \Delta N$, und erhalten

$$2)\qquad P_1' = \frac{N_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_1} P_1.$$

Wenn statt der Molekeln mit der Werthigkeit ε_2 solche mit der Werthigkeit ε_3 einwanderten, hätten wir analog

$$3)\qquad P_1'' = \frac{N_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\Delta N_1} P_1.$$

Andererseits können wir das letztere Ergebniss auch dadurch erzielen, dass wir die ΔN_2 Molekeln wieder auswandern und ΔN_3 Molekeln einwandern lassen, dann hätten wir

$$P_1'' = \frac{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_1 - \varepsilon_2 \Delta N_1 + \varepsilon_3 \Delta N_1} P_1'$$
$$= \frac{N_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\Delta N_1} P_1.$$

Daraus folgt, dass, so lange die Concentration erhalten bleibt, es bei dem Uebergang der Ionen von einer Werthigkeit zu einer anderen gleichgültig ist, ob man diesen Uebergang unmittelbar bewirkt oder durch Zwischenstufen.

Wir nehmen jetzt drei Lösungen chemisch gleicher Ionenart mit den Werthigkeiten ε_1, ε_2, ε_3 und führen die erste in die zweite, die zweite in die dritte und die dritte in die erste über. Dann ist

$$4)\quad \begin{cases} P_1' - P_1 = -\dfrac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varDelta N_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varDelta N_1} P_1, \\ P_1'' - P_1' = -\dfrac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\varDelta N_1}{\varepsilon_2 N_2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\varDelta N_1} P_1, \\ P_1 - P_1'' = -\dfrac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)\varDelta N_1}{\varepsilon_3 N_3 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_3)\varDelta N_1} P_1. \end{cases}$$

Daraus folgt

$$5)\quad P_1'' - P_1 = -\frac{\overline{P_1' - P_1}\,[N_1\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varDelta N_1] + \overline{P_1'' - P_1'}\,[N_2\varepsilon_2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\varDelta N_1]}{N_3\varepsilon_3 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_3)\varDelta N_1}.$$

Also berechnet sich jede Potentialdifferenz zweier solcher Lösungen additiv aus den Potentialdifferenzen dieser Lösungen gegen eine dritte Lösung.

Lassen wir jetzt die N ganz verschwinden, so dass die erste Lösung ganz in die zweite, diese in die dritte und letztere wieder in die erste übergehen würde, so bekommen wir, bequemer geschrieben,

$$6)\quad P_3 - P_1 = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(P_2 - P_1) + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(P_3 - P_2)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)},$$

der Schwerpunktsregel entsprechend.

Aus dieser Regel folgt sodann noch, dass, wenn

$$\overline{P_2 - P_1} = \overline{P_3 - P_2}$$

ist, man auch hat

$$7)\quad \overline{P_3 - P_1} = \overline{P_2 - P_1} = \overline{P_3 - P_2}.$$

Sind die Potentialdifferenzen zwischen auf einander folgenden Lösungen gleich, so findet Gleichheit auch für die Endglieder statt. Zwischen zwei Lösungen kann nun Gleichheit der elektromotorischen Kräfte (gegen irgend eine Elektrode) nur bestehen, wenn sie, entgegengesetzt gekoppelt, keine elektromotorische Kraft aufweisen. Letzteres aber bedingt, wie wir wissen, chemisches Gleichgewicht der beiden Lösungen mit Bezug auf das betreffende Ion. Also kann der obige Satz auch so ausgesprochen werden, dass, wenn drei Lösungen mit einander im Gleichgewicht sind, ihre Potentialdifferenzen gegen einander gleiche Werthe haben.

Alle diese Sätze hat auf anderem Wege Herr Luther [1]) abgeleitet und sie in Gemeinsamkeit mit Herrn Wilson durch Versuche hin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901).

reichend bewahrheitet. Zunächst den Schwerpunktssatz unter 6). Wir setzen $\varepsilon_3 > \varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Die Versuche bezogen sich auf stufenweise Oxydation von Kupfer. Symbolisirt $\oplus$ eine positive Elektrizitätseinheit, wie $\ominus$ eine negative, so handelte es sich um Vorgänge:

$$Cu_{Metall} + Cl' + 1\oplus = CuCl_{fest}\,(\varepsilon_1 = -1 \text{ nach } \varepsilon_2 = 0),$$
$$CuCl_{fest} + 1\oplus = Cu^{\cdot\cdot} + Cl'\,(\varepsilon_2 = 0 \text{ nach } \varepsilon_3 = 1),$$
$$Cu_{Metall} + Cl' + 2\oplus = Cu^{\cdot\cdot} + Cl'\,(\varepsilon_1 = -1 \text{ nach } \varepsilon_3 = +1).$$

Letzte Combination ist äquivalent:

$$Cu_{Metall} + 2\oplus = Cu^{\cdot\cdot}.$$

Statt eines Chlorsalzes kann auch ein Bromsalz genommen werden. Es ist aber

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 1, \quad \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 1, \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 2.$$

Alle Lösungen wurden mit einer Ostwald'schen Normalelektrode und einer Platinelektrode zu einem Element ergänzt. Für die erste und letzte Lösung war die Platinelektrode verkupfert, die Kupferschicht gab also das Cu_{Metall}, für die vorletzte war sie blank und mit festem CuCl überschichtet. In gleicher Weise überschichtet war sie in der ersten Combination. In der ersten Combination war das Cuprochlorid CuCl, bis zur Sättigung in die Kaliumchloridlösung der Ostwald'schen Elektrode gethan und in der zweiten und dritten die $CuCl_2$-Lösung ebenfalls mit CuCl gesättigt. Bei den entscheidenden Bestimmungen wurde übrigens an Stelle von $CuCl_2$ Kupfersulfat, $CuSO_4$, benutzt, aus Gründen, wegen deren auf die Abhandlung zu verweisen ist. Analog verhält es sich bei den Messungen für die Bromidlösungen. Polarisation fand nicht statt. Besondere Leitfähigkeitsbestimmungen stellten fest, dass die zur Aufnahme des CuCl bezw. CuBr dienenden Lösungen von Kaliumchlorid bezw. Kaliumbromid die Concentration der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht beeinflussten. Die Lösungen hatten als Verdünnung alle $10^{-3}\varphi = 20$. Die Temperatur war gegen 25° C. Es fand sich nun im Sinne Elektrode ⟶ Elektrolyt:

I.	Cu_{Metall} | $CuCl_{fest}$	KCl-Lösung mit CuCl gesättigt	Elektr.	$P_2 - P_1 = -0{,}4890$ Volt,
	Cu_{Metall} | $CuBr_{fest}$	KBr-Lösung mit CuBr gesättigt	„	$P_2 - P_1 = -0{,}4075$ „
II.	Pt_{Metall} | $CuCl_{fest}$	$CuSO_4$ mit KCl gelöst	„	$P_3 - P_2 = -0{,}6375$ „
	Pt_{Metall} | $CuBr_{fest}$	$CuSO_4$ mit KBr gelöst	„	$P_3 - P_2 = -0{,}7205$ „
III.	Cu_{Metall} | $CuSO_4$-Lösung		„	$P_3 - P_1 = -0{,}5640$ „

Aus den Zahlen unter I. und II. erhält man nach Gleichung 6) für $P_3 - P_1$:

$$\text{Chlorid: } \frac{-0{,}4890 - 0{,}6375}{2} = -0{,}5632 \text{ Volt,}$$

$$\text{Bromid: } \frac{-0{,}4075 - 0{,}7205}{2} = -0{,}5640 \quad "$$

im Mittel —0,5636, was mit der beobachteten Zahl —0,5640 fast genau übereinstimmt.

Entsprechende Untersuchungen des Frl. Immerwahr[1]), sowie Berechnungen für Chrom nach den Untersuchungen von Hittorf und Bancroft finden sich in der zweiten Abhandlung des Herrn Luther. Von Interesse ist, dass dort hervorgehoben wird, wie Chrom „je nach der Art der an ihm stattfindenden Oxydationsvorgänge, vielleicht sogar sechs verschiedene elektromotorische Kräfte zeigen kann:

$$\begin{array}{lll} Cr_{Metall} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} & \text{bei etwa} & +0{,}3 \text{ Volt,} \\ Cr_{Metall} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} & \text{"} \quad \text{"} & +0{,}2 \quad \text{"} \\ Cr_{Metall} \rightarrow CrO_4'' & \text{"} \quad \text{"} & -0{,}9 \quad \text{"} \\ Cr^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4'' & \text{"} \quad \text{"} & -0{,}8 \quad \text{"} \\ (Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} & \text{"} \quad \text{"} & +0{,}1 \quad \text{"} \\ Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4'' & \text{"} \quad \text{"} & -1{,}4 \quad \text{"}) \end{array}$$

Chrom bietet ein gutes Beispiel dafür, dass die elektromotorische Kraft nicht durch den Stoff, sondern durch den Vorgang bedingt wird", sagt der Genannte.

Der zweite Satz des Herrn Luther bezog sich auf die Gleichheit der drei elektromotorischen Kräfte, wenn die drei Ionen im Gleichgewicht waren. Zu diesem Behufe wurde erst ein Gleichgewicht an den Kupferionen studirt. Also ein Gleichgewicht

$$Cu_{Metall} + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}.$$

Nachdem durch Schütteln von Lösungen von Kupfersulfat in Lösungen von Schwefelsäure mit Schablonenkupferblechen festgestellt war, dass ein solches Gleichgewicht in der That eintritt — der Dissociationscoëfficient, $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})^2}$, ergab sich dabei zu $1{,}5 \times 10^6$ bei 25° C. — wurde die elektromotorische Kraft der Lösung bestimmt. Sind die Kräfte der drei Combinationen, die man aus ihren Componenten Cu_{Metall}, $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ zusammensetzen könnte, gleich, so muss die elektromotorische Kraft der Lösung immer die nämliche sein, ob man angreifbare Elektroden, Kupferelektroden, oder unangreifbare Platin, Gold, Silber, Quecksilber u. s. f. anwendet. Das hat sich in der That erwiesen. Welche Elektroden man nahm, ob Kupferelektroden oder Elektroden der genannten edlen Metalle, man fand als elektromotorische Kraft immer 0,593 Volt. Der Genannte weist noch besonders nach, dass dieses Er-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 269 (1900).



gebniss nicht etwa darauf zurückzuführen ist, dass die Elektroden der edlen Metalle durch Niederschlagen von Kupfer auf sie in Kupferelektroden verwandelt wurden.

Wir gehen nun über zu den Oxydations- und Reductionspotentialen und zu den entsprechenden Elementen.

Wir nehmen erst den einfachen Fall einer Oxydation oder Reduction durch Ladungsänderung, etwa nach dem Schema

$$Fe^{\cdots} + \ominus \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}, \quad 2\,J' + 2\,\oplus \longrightarrow J_2,$$

deren erste eine kathodische Reduction, deren zweite eine anodische Oxydation darstellt. Herrn Nernst's Theorie werden wir später kennen lernen. Die Verhältnisse liegen aber so, als wenn $Fe^{\cdots}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$, bezw. J' und J_2 gemischt wären und in einander sich umwandelten.

Es seien also F_α, F_β die auf Masseneinheit bezogenen freien Energien zweier gemischter Stoffe, M_α, M_β mögen die Massen dieser Stoffe bedeuten, N_α, N_β ihre Molekelnzahlen in der Raumeinheit, n_α, n_β ihre Reactionszahlen. Die Aenderung der gesammten freien Energie durch Aenderung der Massen ergiebt

$$8)\qquad d(MF) = F_\alpha\, d M_\alpha + F_\beta\, d M_\beta.$$

Wir lassen den Stoff α auf Kosten des Stoffes β zunehmen. Die ε_β-werthigen Molekeln dM_β gehen dann über in ε_α-werthige Molekeln, und die Aenderung dM_β ist elektrochemisch so geartet, als wenn die betreffenden Molekeln nicht mit ihrer ganzen Werthigkeit ε_β, sondern mit dem Theil $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ ausschieden. Demnach haben wir

$$9)\qquad d M_\beta = - m_\beta \frac{n_\beta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\, d N_\alpha$$

und folglich

$$10)\qquad d M_\alpha = + m_\alpha \frac{n_\alpha}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\, d N_\alpha,$$

womit wird

$$11)\qquad \frac{d(MF)}{d N_\alpha} = \frac{1}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\,(n_\alpha m_\alpha F_\alpha - n_\beta m_\beta F_\beta).$$

Die linksstehende Grösse aber bedeutet die dem Uebergang einer Molekel von der Werthigkeit ε_β in die Werthigkeit ε_α entsprechende elektromotorische Kraft mit entgegengesetztem Zeichen genommen, also das Oxydations- oder Reductionspotential, nennen wir es Π, so wäre

$$12)\qquad \Pi = \frac{1}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\,(n_\beta m_\beta F_\beta - n_\alpha m_\alpha F_\alpha).$$

Und mit den üblichen Werthen für die F hat man

$$13)\qquad \Pi = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\left(\log \frac{c_\beta^{\,n_\beta}}{c_\alpha^{\,n_\alpha}} - \log C\right),$$

woselbst C eine Function von Druck und Temperatur bedeutet. Für Concentrationen $\frac{\gamma_\beta}{\gamma_\alpha}$, welche der Gleichung genügen

$$\frac{\gamma_\beta}{\gamma_\alpha} = C^{\frac{n_\alpha}{n_\beta}}$$

wäre $\Pi = 0$.

Um zu dem Potential der Mischung selbst zu gelangen, haben wir das Potential für irgend welche Ausgangsconcentrationen anzugeben und zu Π zu addiren. Also ist allgemein das Potential einer Oxydations- oder Reductionselektrode:

$$P = (P) + \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\left(\log\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}} - \log C\right) \tag{14_1}$$

oder

$$P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\log\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}}. \tag{14_2}$$

Wir können uns auch umgekehrt (P) mit $\log C$ vereint denken. Dann nimmt die Gleichung wieder die Form unter 13) an und es wird

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\left(\log\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}} - \log\theta\right), \tag{14_3}$$

es verschwindet P für Concentrationen, die der Bedingung genügen

$$\frac{\gamma_\beta^{n_\beta}}{\gamma_\alpha^{n_\alpha}} = \theta, \tag{15}$$

so dass auch ist

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\left(\log\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}}\,\frac{\gamma_\alpha^{n_\alpha}}{\gamma_\beta^{n_\beta}}\right). \tag{14_4}$$

Eine sehr eingehende Prüfung dieser Formeln verdanken wir Herrn Peters[1]). Sie bezog sich auf eine Mischung von Ferro- und Ferriionen, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Von den Chloridsalzen $FeCl_2$ und $FeCl_3$ wurden zwei je $^1/_{10}$-norm. wässerige Lösungen hergestellt, und, um Hydrolyse zu vermeiden, mit $^1/_{10}$-norm. wässeriger HCl-Lösung versetzt. Die Lösungen wurden dann in verschiedenen Verhältnissen gemischt, und es wurde die Potentialdifferenz gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode bestimmt. Als zweite Elektrode diente ein Platinblech, welches in besonderer Weise zubereitet war, um Störungen durch occludirte Gase zu vermeiden.

Man hat für diesen Fall $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = 3 - 2 = 1$, somit

$$P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\log\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}. \tag{16}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 193 (1898).

Das Ionenverhältniss $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$ wurde als dem Mischungsverhältniss der beiden Chloridlösungen gleich angesehen, und da die Temperatur 17° C. betrug, war

$$17)\qquad P_1 = P - 0{,}0580\, log_{10} \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}.$$

Die Grösse rechts vom Gleichheitszeichen soll also unabhängig vom Concentrationsverhältniss sein. Folgende Tabelle enthält die Versuchs- und Rechenergebnisse:

Mischungsverhältniss in Procenten		Potential in Volt gegen die Normalelektrode	P_1 nach Formel 17)	$log_{10} K = \frac{P_1}{0{,}058}$	K
$c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$	$c_{Fe^{\cdot\cdot}}$				
0,5	99,5	0,298	0,430	7,49	
1	99	0,312	0,427	7,43	
2	98	0,333	0,430	7,49	
4	96	0,347	0,426	7,42	
6	94	0,358	0,427	7,43	
8	92	0,362	0,423	7,36	
9	91	0,365	0,423	7,36	
10	90	0,373	0,428	7,45	
20	80	0,392	0,427	7,43	
30	70	0,408	0,429	7,44	
40	60	0,420	0,430	7,49	$10^{7,5}$
50	50	0,431	0,431	7,50	
60	40	0,443	0,433	7,54	
70	30	0,452	0,431	7,50	
80	20	0,465	0,430	7,49	
90	10	0,480	0,425	7,40	
92	8	0.486	0,425	7,40	
94	6	0,495	0,426	7,42	
96	4	0,498	0,419	7,29	
98	2	0,516	0,419	7,29	
99	1	0,522	0,407	7,08	

Der Theorie ist also in hohem Grade genügt. Eine zweite Versuchsreihe hatte das gleiche Ergebniss, und es kam auch nicht sehr darauf an, ob die Salzsäurelösung zur Ferro- oder zur Ferrichloridlösung gethan wurde. Ebenso günstig waren die Ergebnisse, wenn Sulfatlösungen des Eisens benutzt wurden.

Es folgt aus den Formeln, dass alles, was das Concentrationsverhältniss der beiden Ionen ändert, auch die elektromotorische Kraft beeinflussen muss. Dementsprechend hat Herr Peters auch nicht unerhebliche Aenderungen der elektromotorischen Kraft festgestellt, wenn

er zu den Lösungen andere Stoffe hinzufügte. Verhältnissmässig am wenigsten noch wirkten Beimengungen von Salzsäure und Salpetersäure. Nicht unerheblich war die Einwirkung von Wasser und den Halogensalzen. Es ergab sich, dass die Einwirkung, wie zu erwarten, abnahm in der Folge der wachsenden Dissociationsgrade der beigemengten Stoffe. So fiel die Wirkung in der Folge

$$H_2O,\quad CdCl_2,\quad NaCl,\quad KCl,\quad HCl,\quad HNO_3,$$

in der die Dissociirbarkeit steigt. Doch scheint KBr eine Ausnahme zu machen, da es in seiner Beeinflussung sogar $CdCl_2$ übertrifft. Ferner zeigte sich, dass die Einwirkung mit wachsender absoluter Verdünnung der Lösungen steigt. Besonders stark wirkte die Beimengung von Fluorwasserstoff und Fluornatrium. So betrug die Potentialdifferenz gegen die Normalelektrode für eine Mischung von gleichen Theilen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (10 ccm mit 10 ccm), wenn von einer $^3/_{10}$-norm. NaFl-Lösung hinzufügt wurden:

0	10	20	25	30 ccm
0,431	0,236	0,025	— 0,039	— 0,079 Volt.

Hiernach muss $log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$ mit wachsender Zunahme des Fluors negativ wachsen, also $Fe^{\cdot\cdot}$ im Verhältniss zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zunehmen, so dass das Fluor die Bildung der Ferroionen begünstigt und die Ferriionen allmählich beseitigt. Bei einer Zumischung von etwa 22 ccm der NaFl-Lösung würde, wie die obigen Zahlen darthun, die Potentialdifferenz Null sein; es wäre alsdann die Concentration der Ferroionen $10^{7,5}$ mal grösser als die der Ferriionen, während ursprünglich die beiden Concentrationen gleich waren. Dieses eigenartige Verhalten wird dadurch erklärt, dass durch die Zuführung der NaFl-Lösung die Ferriionen zur Bildung eines Eisen-Natrium-Fluorsalzes von der Zusammensetzung Na_3FeF_6 herangezogen werden. Sie scheiden dann freilich für die Potentialherstellung aus.

Die Ergebnisse der Versuche des Herrn Peters sind von mehreren Seiten bestätigt worden. Mit anderen Elektrolyten hat man freilich keine für die Theorie so günstige Ergebnisse erzielt.

Eigenartig ist die Erscheinung, das mittelst solcher Umladungsreductionen Potentiale von Elektroden zu Elektroden übertragen werden können.

Herr Franz Fischer[1]) hat diese Erscheinung sehr eingehend studirt und für Kupfer, Silber und Quecksilber ermittelt, dass ihr Potential mittelst ihres niedrigstwerthigen Salzes auf Platin übertragen werden kann und wahrscheinlich gemacht, dass, ebenfalls mit Bezug auf Platin, gleiches gilt überhaupt für alle Metalle, die edler sind als Wasserstoff,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 55 (1905).



und dass für Metalle, die sich unedler verhalten, die Uebertragung wenigstens bis zum Potential des Wasserstoffs erfolgt. Thut man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Cuprisulfatlösung, $CuSO_4$, eine Kupferelektrode (ein Platinblech mit Kupfer überzogen), so spielen sich an ihr zwei Reactionen ab. Der in der Schwefelsäure enthaltene Atmosphärensauerstoff, die Schwefelsäure und das Kupfer der Elektrode, setzen sich zu Cuprisulfat und Wasser um. Gleichzeitig wirken das Kupfer und das Cuprisulfat durch Reduction nach dem Schema

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

auf einander, und so entsteht Cuprosulfat, Cu_2SO_4. Die Cuproionen diffundiren durch die Lösung und setzen sich, so lange dort noch freier Sauerstoff vorhanden ist, zu Cuprisulfat um. Wenn dieser Sauerstoff verschwunden und durch Entfernung des Sauerstoffs aus der umgebenden Luft dafür gesorgt ist, dass neuer Sauerstoff nicht in die Lösung dringt, tritt allmählich zwischen dem Cuprisalz und dem Cuprosalz ein Gleichgewicht ein; überall also wird ebenso viel Kupfer abgeschieden, als es gelöst wird. Der Vorgang kann durch Rühren und Schütteln beschleunigt werden. Wenn jetzt in die Lösung eine Platinelektrode gethan wird, so kann und wird diese Sauerstoff enthalten. Dann werden an ihr unter dem Einfluss dieses Sauerstoffs die Cuproionen wieder in Cuprisulfat verwandelt, das Gleichgewicht ist gestört. Aber in dem Maasse, wie der Platinsauerstoff verbraucht wird, nimmt dieser neue Vorgang ab und zuletzt tritt wieder Gleichgewicht ein. Es zeigt sich dann, dass das Potential der Platinelektrode dem der Kupferelektrode vollständig gleich geworden ist, während es zu Anfang von ihm verschieden war. Der Unterschied zwischen den Potentialen der beiden Elektroden hat allmählich abgenommen und ist zuletzt auf Null gesunken. Herr Fischer hat nachgewiesen, dass die Aenderung nur das Potential der Platinelektrode betrifft, nicht das der Kupferelektrode; jenes Potential nähert sich also allmählich dem der Kupferelektrode, während dieses unverändert bleibt, so dass allerdings von einer Uebertragung des Kupferpotentials auf das Platin mittelst des aus der angegebenen Reaction entstehenden Cuprosulfats gesprochen werden kann.

Folgende Zahlen genügen, um den Vorgang klarzustellen, sie gelten für 17 bis 20° C. Die H_2SO_4 war in der wässerigen Lösung $^1/_1$-normalig, das $CuSO_4$ dagegen $^1/_4$-normalig (siehe Tabelle auf S. 950).

Man sieht, Hg|Cu bleibt unverändert, gleich + 382, Hg|Pt dagegen geht von — 14 allmählich in + 381 über, welches eben das Potential der Kupferelektrode ist.

Der Genannte hat noch eine grosse Zahl von Untersuchungen angestellt, diesen Schluss zu erhärten. Namentlich, indem er das die Uebertragung bewerkstelligende Cuprosalz nicht erst durch Reduction entstehen liess, sondern freihändig der Lösung zuführte, wobei als

solches Salz Cuprochlorid $CuCl$ diente, so dass das zweite Salz dann selbstverständlich Cuprichorid $CuCl_2$ war. Ganz analog wie Kupfer zu Platin, verhielten sich Silber und Quecksilber zu Platin. Auch deren Potential in den betreffenden Argenti- und Argentosalzen sowie Mecuri- und Mercurosalzen ging allmählich auf Platin über. Die drei genannten Metalle werden als edler bezeichnet wie Wasserstoff.

Zeit	Potentiale gegen eine mit $^1/_1$-norm. Schwefelsäure überschüttete Hg-Elektrode, 10^3 Volt		
	Hg | Cu	Hg | Pt	Pt | Cu = Hg | Cu—Hg | Pt
4^h 30^m	+ 382	— 14	+ 396
42	—	—	—
45	+ 382	+ 105	+ 277
49	+ 382	+ 248	+ 134
5 02	+ 382	+ 286	+ 96
5	+ 383	—	—
15	+ 382	+ 353	+ 29
22	+ 383	+ 370	+ 13
6 55	+ 382	—	—
7 50	+ 382	+ 381	+ 1

Dagegen wurde das Potential des Zinks in der entsprechenden Lösung auf das Platin nur bis zu dem des Wasserstoffs übertragen. Es fiel von einem Anfangswerth + 1,183 Volt an einem Tage auf + 1,320, in zwei Tagen auf + 0,963, in drei Tagen auf + 0,715. Nach fünf Tagen betrug es 0,565 etwa, und auf diesem Werthe blieb es stehen. Amalgamirtes Zink in $^1/_1$-normaligem $ZnSO_4$ gegen Platinschwarz, das mit Wasserstoff gesättigt ist, in der gleichen Lösung, gab als Potentialdifferenz + 0,569, was also mit der obigen Zahl übereinkommt.

Zur Erklärung der Potentialübertragung wird angenommen, dass die Platinelektrode erst als Sauerstoffelektrode wirkt, dann als reine Platinelektrode und weiter als Legirungselektrode. Die Legirung mit dem übertragenden Metall beginnt aber, wenn aller Sauerstoff verschwunden ist und schreitet so lange fort, bis die Elektrode wie das übertragende Metall selbst wirkt. (Ueber Legirungselektroden, S. 985 ff.[1]).

Die zweite Art der Reduction und Oxydation ist die materielle. Sie besteht bei der Reduction in der Veränderung des Sauerstoffgehalts oder Vermehrung des Wasserstoffgehalts des zu reducirenden Stoffes, bei der

[1]) Hierzu die Bemerkung des Herrn Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 626, der vorher ähnliche Untersuchungen mit ähnlichem Erfolg angestellt hat, ibid. **36**, 385 (1901).



Oxydation in dem umgekehrten Vorgang. Doch scheinen die materiellen Reductionen und Oxydationen damit keineswegs erschöpft, wie denn die Theorie dieser Verhältnisse auf nicht viel mehr als auf Vermuthungen beruht, während die Erfahrung über ein sehr reiches Material von Einzelangaben verfügt. Bis jetzt die noch am besten den Thatsachen sich fügende Theorie hat Herr Nernst gegeben, sie wird nicht für alle Fälle zutreffen, aber doch wohl für sehr viele.

Ehe ich auf diese Theorie eingehe, führe ich die merkwürdigen, aber nicht ganz unbestrittenen Untersuchungen des Herrn Bancroft[1]) an. Der Genannte bildete eine Reductionselektrode und eine Oxydationselektrode und verband diese Elektroden durch eine neutrale Kochsalzlösung. Er erhielt so ein Reductions-Oxydationselement. Die Vorgänge auf beiden Seiten des Elements waren also wesentlich entgegengesetzter Art.

Um die gleich zu erwähnenden Sätze bewahrheiten zu können und weil die Zahlen auch sonst von Bedeutung sind, theile ich aus der sehr umfangreichen Tabelle des Genannten die Hauptergebnisse mit. Die Zahlen sind Volt, die Temperatur betrug wohl 25° C., die Concentration gegen $^1/_5$ Grammmolekel im Liter (bei Kaliumpermanganat nur $^1/_{10}$, bei den wenig löslichen Salzen bis zur Sättigung).

Tabelle siehe S. 952.

Bezeichnet X_K ein Oxydationsmittel, Y_K ein Reductionsmittel und ist $P_{Y_K} - P_{X_K}$ ihre Potentialdifferenz gegen einander, so leitet der Genannte aus diesen Angaben ab, dass die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Oxydationsmittel gegen ein Reductionsmittel immer den gleichen Betrag hat, um welches Reductionsmittel es sich auch handelt. Es war also beispielsweise:

$$18)\quad \overline{P_{Y_1} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_1}} = \overline{P_{Y_1} - P_{X_2}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_2}} = \overline{P_{Y_1} - P_{X_3}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_3}} = \ldots.$$

Das gleiche Gesetz galt für die Reductionsmittel mit Bezug auf die Oxydationsmittel. Also

$$18')\quad \overline{P_{Y_1} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_1} - P_{X_2}} = \overline{P_{Y_2} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_2}} = \overline{P_{Y_3} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_3} - P_{X_2}} = \ldots.$$

Koppelt man also zwei Elemente mit gleichem Oxydationsmittel, so ist die elektromotorische Kraft beider unabhängig vom Reductionsmittel. Koppelt man solche mit gleichem Reductionsmittel, so findet Unabhängigkeit statt vom Oxydationsmittel.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 387 (1892).

Reductionsmittel	Oxydationsmittel									
	K.-Permanganat + H_2SO_4	Cl_2 + KCl	MnO_2 + HCl	Br_2 + KBr	Br_2 + KHO	$H_2Cr_2O_7$	Cl_2 + KHO	$K_2Cr_2O_7$	Ferrocyankalium	J_2 + KJ
Sn_2Cl_2 + KHO	2,061	1,969	1,931	1,723	1,667	1,618	1,486	1,366	1,285	1,190
Schwefelnatrium	1,855	1,758	1,721	1,519	1,486	1,405	1,278	1,154	1,071	0,981
Hydroxylamin + KHO	—	1,725	—	1,480	—	—	—	1,120	1,039	—
Chromacetat + KHO	—	1,696	—	1,454	—	—	—	1,094	—	—
Pyrogallol + KHO	1,680	1,590	1,546	1,348	1,316	1,233	—	0,984	0,901	0,808
Hydrochinon + KHO	1,531	—	—	—	1,165	—	—	0,828	0,745	—
Schützenbergerlösung	1,485	1,386	1,348	1,143	1,115	—	—	0,783	0,702	—
K Fe-Oxalür	—	1,379	—	—	—	—	—	0,775	0,692	—
Ferrocyankalium	—	1,190	—	0,948	0,925	—	—	0,589	—	—
Jod + KHO	—	1,178	—	0,934	0,905	—	—	0,572	0,494	—
$SnCl_2$ + HCl	1,265	1,171	1,129	0,928	0,900	0,819	0,688	0,566	0,486	0,392
Arsenigsaures Kalium	1,256	1,160	1,122	0,918	0,889	0,809	0,679	0,556	0,478	0,383
NaH_2PO_2	—	1,152	—	—	0,879	—	—	0,545	—	—
Cu_2Cl_2	1,203	1,104	—	0,865	0,836	—	—	0,503	—	—
$Na_2S_2O_3$	1,189	1,088	—	0,846	0,820	0,736	0,607	0,487	0,407	0,311
Na_2SO_3	1,181	1,082	1,043	0,839	0,812	0,729	0,601	0,478	0,399	0,304
Na_2HPO_3	—	1,076	—	—	0,802	—	—	0,469	0,390	—
Fe_2SO_4, neutral	1,129	—	—	—	0,764	—	—	0,428	—	—
Hydroxylamin + HCl	—	1,028	—	0,786	—	—	—	0,425	0,345	—
$NaHSO_3$	1,100	1,001	0,962	0,758	0,733	0,651	0,524	0,400	0,318	0,225
H_2SO_3	1,044	0,946	—	0,705	0,679	0,596	0,469	0,345	0,263	0,171
$FeSO_4$ + H_2SO_4	0,968	0,875	—	0,688	0,602	—	—	0,268	0,191	0,092

Und diese Regeln hat der Genannte an 24 Reductions- und 17 Oxydationsmitteln erprobt.

Der Strom geht durch die Flüssigkeit vom Reductionsmittel zum Oxydationsmittel. Nach Herrn Ostwald soll die Einwirkung der an den Elektroden angrenzenden Substanzen „unabhängig sein von der Natur und Zusammensetzung der Flüssigkeiten, mittelst deren die Leitung hergestellt wird". Das hat Herr Bancroft bestätigt, eine Combination

$$Pt(R)NaCl.Hg_2Cl_2.Hg.Hg_2Cl_2.NaCl(O)Pt,$$

wo (R) das Reductionsmittel, (O) das Oxydationsmittel bedeutet, ergab die gleiche Kraft wie

$$Pt(R)NaCl.(O)Pt.$$

Die Zwischenschaltung von $H_2Cl_2.Hg.Hg_2Cl_2$ war also unwirksam. Der Genannte kommt zu folgenden Ergebnissen:

1. Die elektromotorische Kraft der Oxydations-Reductionsketten ist eine additive Eigenschaft.

2. Sie ist innerhalb weiter Grenzen von der Concentration unabhängig.

3. Ebenfalls ist sie unabhängig von der Natur der Elektroden, so lange diese nicht angegriffen werden.

4. Weiter ist sie unabhängig von der Natur des Schliessungsbogens.

5. Eine freie Säure ist ein stärkeres Oxydationsmittel als das entsprechende Salz. Das Gegentheil gilt für die Reductionsmittel.

6. Indifferente Ionen haben im Allgemeinen keine Einwirkung.

Wir kommen auf die Bedeutung dieser Regeln zurück.

Die Theorie des Herrn Nernst führt die Oxydations- und Reductionsketten auf Gasketten zurück. Wir haben uns also erst mit diesen zu beschäftigen.

Bei einer Gaskette einfachster Art tauchen zwei gleiche unangreifbare und mit Gasen geschwängerte oder beladene Elektroden in ein binäres Elektrolyt. Der der Beobachtung zugänglichste Fall ist, wenn die Gase der Elektroden mit den betreffenden Ionen des Elektrolyts völlig übereinstimmen oder durch einfache Vorgänge in diese Ionen übergeführt werden. Wir bekommen dann an jeder Elektrode einen Strom von Ionen aus der Elektrode in das Elektrolyt hinein und einen solchen aus dem Elektrolyt zu der Elektrode hin. Daraus schon ersieht man, dass die Verhältnisse hier ganz so sind, wie die früher (S. 945) bei den Reductions- oder Oxydationsvorgängen mittelst Ladungsänderung geschilderten. Es werden also auch die früheren Formeln hier zutreffen. Wenn c' die Concentration des Gases einer Elektrode in dieser Elektrode bedeutet, c diejenige des entsprechenden Ion im

Elektrolyt an dieser Elektrode, wird man also als Ausdruck für das Potential an dieser Elektrode haben:

$$P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{c'^{n'}}{c^{n}} \tag{19}$$

und P_1 wird von Temperatur, Druck, geleisteten Arbeiten, Umwandlungsarbeiten, Natur der Elektrode und des Elektrolyts u. s. f. abhängen. Wenn die Molekeln des Gases in der Elektrode gleiche Atomicität besitzen, wie die Ionen im Elektrolyt, muss $n' = n$ sein, da es sich ja um chemisch gleiche Stoffe handelt. Sind sie aber andere Complexe als die Ionen des Elektrolyts und bezeichnen ν', ν die Grade der Polymerisation, so haben wir jedenfalls:

$$\frac{n'}{n} = \frac{\nu\varepsilon}{\nu'\varepsilon'}, \tag{20}$$

woselbst ε', ε die Werthigkeiten der Gasmolekeln und der Ionen sind, beide einatomig (nicht polymerisirt) gedacht, also

$$P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c'}{c^{\frac{\nu'}{\nu}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}}. \tag{21}$$

Die Concentrationen beziehen sich auf die Molekeln in demjenigen Zustande, in dem sie sich in der betreffenden Elektrode und dem Elektrolyt befinden.

Für ein ganzes Element haben wir als elektromotorische Kraft die Differenz zweier solcher Ausdrücke.

Hiernach kann man entweder Gaselemente der bezeichneten Art, wie Reductions- und Oxydationselemente, mittelst Ladungsänderung behandeln oder umgekehrt diese Elemente wie Gaselemente jener Art.

Wir nehmen erst Gasketten mit zu beiden Seiten **gleichen** Gasen. Dann müssen die Gase entweder in den Elektroden, oder in dem Elektrolyt verschieden concentrirt sein. Das giebt zwei Fälle.

Es finde Verschiedenheit der Concentration in den Elektroden statt. Dann tauchen zwei gleiche, mit dem gleichen Gas, aber in verschiedener Weise beladene Elektroden in ein überall gleich concentrirtes Elektrolyt. Die Formel 21) zweimal angewendet, giebt hiernach als elektromotorische Kraft eines solchen Elements:

$$P = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c''}{c'}. \tag{22}$$

wobei c'' sich auf die eine, c' auf die andere **Elektrode** bezieht. Für $c'' = c'$ wird $P = P_2 - P_1$, und da alsdann im Element völlige Gleichartigkeit herrscht, muss $P = 0$ sein. Das giebt $P_2 - P_1 = 0$. Somit wird

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c''}{c'} \tag{23}$$

unabhängig vom Elektrolyt, also z. B. für Wasserstoffelektroden mit H_2 als Gas:

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c''}{c'}. \tag{23'}$$

Zweitens sei das Gas umgekehrt in den Elektroden in gleicher Concentration vorhanden. Die Elektroden sollen aber in verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyts tauchen. Für diesen Fall hat man nach 21):

$$P = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \frac{c_1^{\frac{\nu'}{\nu} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}}{c_2^{\frac{\nu'}{\nu} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}} = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n \log \frac{c_1}{c_2} \tag{24}$$

und da wieder $P_2 - P_1 = 0$ sein muss:

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{25}$$

Für einatomige Ionen ist $n = \frac{1}{\varepsilon}$ zu setzen und

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{25'}$$

c_1, c_2 sind die Concentrationen des betreffenden, mit der Ladung der Elektroden chemisch gleichartigen Ion in den beiden Lösungen, wofür man bei starken binären Elektrolyten und hohen Verdünnungen auch die ursprüngliche Concentration der Elektrolyte selbst setzen darf.

Muss man in letzterem Falle auch der Ueberführung Rechnung tragen, da es sich um eine Concentrationskette mit solcher Ueberführung handelt, so wird für ein Kationelement [S. 914, Gleichung 16)]:

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{2l'}{l + l'} \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{26}$$

Die einfachste Formel, die unter 23'), hat Herr Czepinski[1]) geprüft. Das Elektrolyt war mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (0,1 H_2SO_4 im Liter). Die Temperatur betrug 24° C. Die eine Elektrode war mit reinem Wasserstoff gesättigt, die andere mit einem Gemisch von Wasserstoff und dem elektromotorisch hier indifferenten Grubengas, in diesem Gemisch war der Wasserstoff mit verschiedenem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 1 (1902).

Procentgehalt vertreten, wonach sich die Concentration dieses Wasserstoffs in der Elektrode richtet. Es fand sich:

Procente H_2 im Gemisch	P in Volt		
	beobachtet	berechnet	Differenz
1	0,0634	0,0589	+ 0,0045
2	0,0512	0,0500	+ 0,0012
4	0,0411	0,0411	0,0000
11	0,0287	0,0283	— 0,0004

Die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten ist ganz gut. Aber der Gang der Differenzen ist systematisch. Ein Theil dieser Differenzen mag auf Fortlassung der Grösse $P_2 - P_1$ beruhen, so dass die Formel 22) zutreffender wäre. Die Formeln unter 24) bis 25) thun dar, dass die elektromotorische Kraft steigt mit fallender Concentration der Ionen des Elektrolyts.

Für die Formel 25') bezw. 26) liegen Prüfungen durch Herrn Smale[1]) vor. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, weil neben den Uebereinstimmungen mit der Theorie auch die Abweichungen von der Theorie hervortreten sollen. Die Temperatur war 17° C.

Siehe Tabelle auf S. 957.

In einzelnen Fällen ist die Abweichung der berechneten Zahlen von den beobachteten systematisch, im Ganzen jedoch kann die Uebereinstimmung mit der Erfahrung als gut bezeichnet werden. Uebrigens war die von der concentrirteren Lösung umgebene Elektrode stets positiv der anderen gegenüber.

Für Ketten mit verschiedenen Gasen bedarf es einer Kenntniss des Verhaltens der einzelnen Elektroden und der Gase in ihnen.

Die einfachste Annahme über den Zustand der Gase in den Elektroden ist die, dass sie daselbst die Constitution der freien Gase haben, also Wasserstoff als H_2, Chlor als Cl_2, Sauerstoff als O_2, u. s. f. besteht. Die Ionen in den Elektrolyten sind dagegen einatomig vorhanden als $H^{\cdot}$, Cl', O'' u. s. f. Wir haben dann $n = 1$, $\nu' = 2$.

Mit einwertigen Ionen, wie Wasserstoff und Chlor, Brom u. s. f., wird $\nu = 1$, $\varepsilon' = 1$, $\varepsilon = 1$, also $n' = {}^1/_2$. Demnach werden die Gleichungen für Elemente mit einer Lösung und mit Ionen, die den Elektrodengasen gleichgeartet sind, von der Art:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 577 (1894) mit Berichtigung der Theorie **16**, 582 (1895). Unzutreffend ist auch die zweite Formel auf S. 610, wonach sich die Beurtheilung der darauffolgenden Tabelle richten muss. Die Untersuchung ist gleichwohl eine der werthvollsten.



Kette und Zusammensetzung		Elektromotorische Kraft, 10^4 Volt		
c_1	c_2	beob.	ber.	Differenz
H | HCl | HCl | H				
1 n	0,1 n	186	172	+ 14
1 n	0,01 n	338	367	— 29
1 n	0,001 n	549	558	— 9
0,1 n	0,01 n	170	188	— 18
0,1 n	0,001 n	359	379	— 20
0,01 n	0,001 n	210	191	+ 21
H | H_2SO_4 | H_2SO_4 | H				
1 n	0,1 n	108	84	+ 24
1 n	0,01 n	172	161	+ 11
1 n	0,001 n	259	244	+ 15
0,1 n	0,01 n	97	77	+ 20
0,1 n	0,001 n	172	160	+ 12
0,01 n	0,001 n	81	83	— 2
H | $H_2C_4O_2$ | $H_2C_4O_2$ | H				
1 n	0,1 n	41	32	+ 9
1 n	0,01 n	126	86	+ 40
1 n	0,001 n	148	135	+ 13
0,1 n	0,01 n	41	46	— 5
0,1 n	0,001 n	106	95	+ 11
0,01 n	0,001 n	48	49	— 1
H | H_3PO_4 | H_3PO_4 | H				
1 n	0,1 n	57	62	— 5
1 n	0,01 n	113	92	+ 21
0,1 n	0,01 n	69	58	+ 11
H | HBr | HBr | H				
1 n	0,1 n	194	198	— 4
1 n	0,01 n	367	400	— 33
1 n	0,001 n	606	607	— 1
0,1 n	0,01 n	192	203	— 11
0,1 n	0,001 n	409	414	— 5
0,01 n	0,001 n	186	207	— 21

27) $$P_H = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{H_2}}{c^2_{H^\cdot}}$$ (bei Wasserstoffelektroden),

28) $$P_{Cl} = P_2 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{Cl_2}}{c^2_{Cl'}}$$ (bei Chlorelektroden).

Für Ketten mit gleich beladenen Elektroden hätte man:

27') $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{(c^2_{H^\cdot})_2}{(c^2_{H^\cdot})_1},$$

28′) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{(c^2_{Cl'})_2}{(c^2_{Cl'})_1},$$

was der Gleichung 25′) entspricht.

Gleiche Formeln würden also auch gelten für andere Halogene als Cl.

Aus den Beziehungen unter 27) und 28) folgt, dass, da die Concentrationen der zusammengehörigen Ionen parallel gehen, P_H und P_{Cl} mit der Concentration des Elektrolyts HCl zugleich wachsen und abnehmen müssen. Die Versuche des Herrn Smale[1]) bestätigen dieses Verhalten. Sie ergaben bei 17° C.:

Concentration der Lösung	Elektromotorische Kraft	
	Wasserstoff- Elektrode	Chlor- Elektrode
1 n	0,288	1,071
0,1 n	0,343	1,129
0,01 n	0,403	1,144
0,001 n	0,456	1,175

Beide Kräfte wachsen mit steigender Verdünnung, in der That nimmt ja auch die Concentration der Ionen entsprechend ab.

Wenn man die Differenzen gegen die Kraft in einer Normallösung bildet, so sollte man, da die Concentrationen gegen diese Lösung im Verhältniss von $\frac{1}{10}, \frac{1}{100}, \frac{1}{1000}$ stehen, und für Briggische Logarithmen $\frac{\overline{R}\vartheta}{2e} = 0{,}029$ wird, als theoretische Differenzen erhalten [Gleichungen 27), 28)]:

0,058 0,116 0,176.

Thatsächlich findet man aus den obigen Zahlen durch Subtractionen:

0,055 0,115 0,168 für die Wasserstoffelektrode,
0,058 0,073 0,104 „ „ Chlorelektrode.

Die Zahlen für die Wasserstoffelektrode stehen in Einklang mit denen der Theorie, die für die Chlorelektrode aber weichen nicht unerheblich von denen der Theorie ab.

Für die ganze elektromotorische Kraft eines Chlorwasserstoffelements haben wir:

29) $$P = P_1 + P_2 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{H_2} c_{Cl_2}}{c^2_{H'} \cdot c^2_{Cl'}}.$$

[1]) l. c., S. 956.

Benutzt man immer die gleichen Elektroden, aber verschieden concentrirte Lösungen, so wird hiernach:

30) $$P = P_0 - 2\frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log c_{H^{\cdot}} = P_0 - 2\frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log c_{Cl'}.$$

Aus den Leitfähigkeiten mit der Arrhenius'schen Formel berechnet, hat man für die Concentration von $H^{\cdot}$ oder Cl' bei den oben angegebenen Normalitäten:

$10^3 (N_{HCl})$:	1	0,1	0,01	0,001
$c_{H^{\cdot}} = c_{Cl'}$:	0,78	0,091	0,0066	0,00098

Legt man den ersten Werth von P zu Grunde, so würde folgen:

$$1{,}359 = P_0 - 0{,}116 \log_{10} 0{,}78,$$

also $P_0 = 1{,}359 + 0{,}012 = 1{,}371$. Damit ergäbe sich dann:

$10^3 (N_{HCl})$:		1	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$
P	beob.:	1,359	1,472	1,547	1,631
	ber.:	1,359	1,492	1,624	1,720
	Diff.:	—	+ 0,020	+ 0,077	+ 0,089

Die Abweichungen sind systematisch und wachsen mit steigender Verdünnung. Entsprechende Beobachtungen liegen von Herrn E. Müller[1]) vor, sie sind bei 25° C. ausgeführt und ergaben:

$10^3 (N_{HCl})$:		1	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$
P	beob.:	1,366	1,485	1,546	1,587
	ber.[2]):	1,366	1,501	1,637	1,736
	Diff.:	—	+ 0,016	+ 0,091	+ 0,149

Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung laufen in der gleichen Richtung wie bei Herrn Smale. P_0 findet sich zu 1,378.

Die Ursache für diese Abweichungen wird von den Genannten in der Einwirkung des Chlorgases auf das Wasser gesucht. Nach Herrn Jakowkin (S. 970) soll die Reaction bestehen:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Wäre diese Hydrolyse für alle Concentrationen des Elektrolyts die gleiche, so würde sich in der Formel nichts ändern, da ja die Chlor- und Wasserstoffionen in gleicher Weise zunehmen und diese Zunahme auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen stattfindet. Wenn aber die Hydrolyse von der Concentration abhängt, ist die Grösse c_{Cl_2} variabel und man kann nicht mehr zur Gleichung 30) übergehen, sondern muss bei Gleichung 29) stehen bleiben. Herr Müller fasst die Verhältnisse

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 158 (1902). — [2]) Herr Müller giebt andere berechnete Zahlen an, es scheint ein Zeichenversehen vorgefallen zu sein.



etwas anders auf, ich gehe aber auf diese Angelegenheit nicht weiter ein, da wir später ein ganz entsprechendes Beispiel noch eingehend zu behandeln haben (S. 969 ff.).

Schwieriger sind die Fälle, in denen ein Elektrodengas auch in der Art nicht mit dem betreffenden Ion des Elektrolyts übereinstimmt. Elemente mit Wasser als Elektrolyt bieten hierfür ein Beispiel. An der Anode ist das Ion HO, welches als solches überhaupt nicht bekannt ist. Das Gas der Anode aber besteht als O_2. Es ginge also O_2 aus der Anode in die Lösung und ginge dort durch Verbindung mit Wasserstoff in 2 HO über. Zunächst haben wir:

$$P_{O_2} = \overline{P} + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c_{O_2}}{c_{HO'}^{\frac{\nu'}{\nu}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}}. \tag{31}$$

Da die O-Molekeln zweiwerthig sind gegenüber den HO-Molekeln, ist $\varepsilon' = 2$, $\varepsilon = 1$, ausserdem ist $\nu = 1$, $\nu' = 2$, also $n' = \frac{1}{4}$ zu setzen. Wir bekommen also, um die frühere Form unter 26) oder 27) beizubehalten:

$$P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{\sqrt{c_{O_2}}}{c_{HO'}^2}. \tag{32}$$

Nun ist die Zahl der Hydroxylionen an sich so gross, wie diejenige der Wasserstoffionen. Ferner gehen die Sauerstoffmolekeln der Elektrode in der Lösung in Hydroxylionen über durch Verbindung mit den auf der Anodenseite vorhandenen Wasserstoffionen. Nehmen wir an, dass die Vorgänge sich so langsam abspielen, dass auf der Anodenseite zwischen den Hydroxylionen und Wasserstoffionen immer Gleichgewicht besteht, so hat man nach der Dissociationstheorie:

$$c_{HO'} c_{H^\cdot} = c_{H_2O} C', \tag{33}$$

also, indem man c_{H_2O} als unveränderlich ansieht und mit C eine Function nur von Temperatur und Druck bezeichnet,

$$c_{HO'} = \frac{C}{c_{H^\cdot}}. \tag{34}$$

Hiernach wird:

$$P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \left(\sqrt{c_{O_2}}\, c_{H^\cdot}^2\right). \tag{35}$$

Die Formel gilt auch für (mit H_2SO_4, H_3PO_4 u. s. f.) angesäuertes Wasser, nur muss die Ansäuerung schwach sein, da c_{H_2O} als Constante angesehen ist.

Das Potential eines angesäuerten Gaselements mit Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden fände sich so zu

$$36)\qquad P = P_O + \frac{\bar{R}\vartheta}{2e} \log \left(c_{H_2} \sqrt{c_{O_2}}\right),$$

ein merkwürdiger Ausdruck, da die Concentration der Ionen im Elektrolyt entfallen und nur die der Molekeln in den Elektroden geblieben ist. Das rührt aber davon her, dass zwischen den Ionen an der Anode beständiges Gleichgewicht vorausgesetzt und ausserdem c_{H_2O} als constant angesehen ist; letzteres bedeutet, dass H_2O in solcher Ueberfülle besteht, dass die entladenen Ionen immer wieder in gleicher Weise ersetzt werden.

Auf andere Theorien der Gasketten kommen wir im nächsten Abschnitt zurück, sie sind wie die oben nach Herrn Nernst und Jahn gegebenen problematisch genug. Die Bestätigung durch die Erfahrung ist wesentlich eine qualitative.

Zur Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung müssen wir, um die Grösse P_O zu eliminiren, Elemente koppeln. Wir benutzen wieder die Untersuchungen des Herrn Smale (S. 956). Zwei Wasserstoff-, Sauerstoffelektroden tauchen in verschiedene Elektrolyte. Wir heben zunächst die Ergebnisse mit einem Elektrolyt hervor, Chlorwasserstoff. Zwei Elektroden mit diesem Elektrolyt waren gegen einander geschaltet. Die eine Elektrode war so eine Wasserstoffelektrode, die andere eine Sauerstoffelektrode. Man hätte nach Gleich. 27) und Gleich. 35):

$$37)\qquad P_{(H)_2} - P_{(H)_1} = \frac{\bar{R}\vartheta}{2e} \log \frac{(c_{H'}{}^2)_1}{(c_{H'}{}^2)_2} = P_{(O_2)_2} - P_{(O_2)_1}.$$

Die Ergebnisse sind, indem die $(c_H)_2$ und $(c_H)_1$ als in gleicher Weise proportional der Concentration der Elektrolyte angesehen und die Kräfte gegen diejenigen in einer Normallösung gebildet werden:

Concentration $10^3\,\eta$	Potentialdifferenz gegen Elektrode in Normallösung		
	berechnet	beobachtet	
		H_2-Elektrode	O_2-Elektrode
5	— 0,041	— 0,045	— 0,147
4	— 0,035	— 0,035	— 0,122
3	— 0,028	— 0,028	— 0,079
2	— 0,017	— 0,018	— 0,055
1	—	—	—
0,1	+ 0,058	+ 0,015	+ 0,103
0,01	+ 0,116	+ 0,074	+ 0,080
0,001	+ 0,174	+ 0,121	+ 0,054
0,0005	+ 0,191	+ 0,152	+ 0,048
0,00025	+ 0,209	+ 0,180	+ 0,021

Die Zahlen für die Wasserstoffelektrode stimmen auch hier mit den berechneten ganz gut überein, und — was bemerkenswerth ist — in dieser Reihe für die höheren Concentrationen sogar besser als für die niederen. Die Zahlen für die Sauerstoffelektrode aber weichen von den berechneten sehr erheblich ab. Für die niederen Concentrationen ist nicht einmal der Gang gewahrt. Für die Sauerstoffelektrode trifft also die Formel hier nicht zu, und das kann auch nicht Wunder nehmen. Ich gebe noch einige Zahlen für Wasserstoff, aus denen erhellt, dass auch hier die Formel unter 37) nicht immer genügt.

Concentration $10^3 \eta$	Elektrolyt								
	H_2SO_4	H_3PO_4	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3ClO_2$	NaHO	KHO	NH_3	Na_2SO_4	KCl
	Potentialdifferenz gegen Elektrode in Normallösung								
0,1	+ 0,042	+ 0,020	+ 0,020	+ 0,032	— 0,037	— 0,026	— 0,015	+ 0,023	+ 0,018
0,01	+ 0,069	+ 0,041	+ 0,052	+ 0,062	— 0,067	— 0,062	— 0,040	+ 0,039	+ 0,030
0,001	+ 0,075	+ 0,062	+ 0,078	+ 0,097	— 0,102	— 0,099	— 0,048	+ 0,048	+ 0,057

In der That, selbst für die Wasserstoffelektrode stimmen die beobachteten Differenzen vielfach nicht einmal dem Sinne und Gange nach mit den berechneten Differenzen, die ja nach den früheren Angaben lauten müssen:

$$+ 0{,}058, \quad + 0{,}116, \quad + 0{,}174,$$

überein. Und wo der Sinn und Gang der gleiche ist wie bei den berechneten Zahlen, liegen sämmtliche Zahlen in der Grösse unterhalb der berechneten. Also sind die Untersuchungen Smale's der Theorie nicht günstig. Und man kann sich auch nicht immer darauf berufen, dass bei der Anwendung der Formeln statt der Concentrationen der Ionen die der Elektrolyte gesetzt ist. Denn beispielsweise sind die Laugen NaHO und KOH sehr starke Elektrolyte, für die man mit dem gleichen Recht jene Substitution machen darf wie für HCl. Und gerade bei ihnen ist die Abweichung der beobachteten Zahlen von den berechneten am stärksten.

Für Brom- und Jodwasserstoff liegen Beobachtungen in Normallösungen nicht vor. Beziehen wir hier die Differenzen auf das Potential in einer $^1/_{10}$-Normallösung, so hat man:

Concentration $10^3 \eta$	Elektrolyt		
	HBr	HJ	
	Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-Normallösung		
	beobachtet	beobachtet	berechnet
0,01	+ 0,053	+ 0,054	+ 0,058
0,001	+ 0,097	+ 0,104	+ 0,116
0,002	+ 0,106	+ 0,111	+ 0,099
0,004	+ 0,112	+ 0,118	+ 0,081

Am besten also noch stimmt die Theorie mit der Erfahrung in den Halogensäuren.

Die Formeln thun dar, dass die elektromotorische Kraft einer Gaselektrode steigt mit fallender Concentration der Ionen des Elektrolyts.

Indessen liegen die Verhältnisse nicht sehr einfach. Die Concentration der Ionen kann sich nämlich aus zwei Ursachen ändern, einmal, weil die Concentration des Elektrolyts selbst zu variiren vermag, dann aber, weil auch die Dissociation des Elektrolyts von der Concentration abhängt. Aus ersterem Grunde könnte die Concentration der Ionen mit steigender Concentration des Elektrolyts auch steigen, aus letzterem Grunde würde sie in der Regel fallen. Wenn die Vorgänge in den Elementen nur durch Gleichgewichte gehen sollten, welche sich nach den Regeln der Dissociationstheorie richten, so würde freilich die Concentration der Ionen mit steigender Concentration des Elektrolyts insgesammt nur steigen können. Alsdann würde bei constanter Concentration der Gase in den Elektroden, die elektromotorische Kraft mit wachsender Concentration des Elektrolyts fallen müssen. Die Vorgänge brauchen aber nicht durch Gleichgewichte zu gehen, und es ist wohl möglich, dass der eine Grund dem anderen entgegen wirkt und trotz wachsender Concentration des Elektrolyts fallende Concentration der Ionen eintritt. Dazu kommt, dass ja die thatsächlichen Ionenconcentrationen gar nicht allein von der Zersetzung im Elektrolyt abhängen, sondern auch von derjenigen der Elektroden. Nach alledem wird man hinsichtlich des Ganges der elektromotorischen Kräfte mit der Concentration alle Vorkommnisse erwarten dürfen und nur ex post einige Vermuthungen über die Ursache für diesen Gang äussern können.

In der That weisen die Erfahrungen auch für diesen Gang grosse Verschiedenheiten auf je nach der Elektrode und je nach dem Elektrolyt. Eingehende Untersuchungen hierüber verdanken wir abermals Herrn Smale[1]). Sie erstreckten sich auf Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorelektroden. Als Elektrolyte dienten wässerige Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoff, Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Natriumsulfat, Chlorkalium. Die Temperatur betrug etwa 17° C., die Concentrationen gingen von $10^3 \eta = 1$ bis $10^3 \eta = 0{,}001$, bei den Versuchen in Salzsäure von $10^3 \eta = 5$ bis $10^3 \eta = 0{,}00025$.

Am regelmässigsten verhielt sich die Wasserstoffelektrode. In allen untersuchten Säuren und Salzen stieg die elektromotorische Kraft mit wachsender Verdünnung des Elektrolyts, in allen Laugen fiel sie. Die Sauerstoffelektrode verhielt sich fast entgegengesetzt, doch nicht immer. In einigen Säuren fiel ihr Potential mit wachsender Verdünnung, so in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chloressigsäure, in anderen jedoch stieg es, so in Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoff. In den Laugen stieg es

[1]) l. c., vergl. S. 956.

Dass jedoch hier das Urtheil mit Vorsicht gefällt werden muss, zeigt das Verhalten der Elektrode in Salzsäure, wo bis zu höheren Concentrationen beobachtet ist. Von der Concentration $10^3 \eta = 5$ bis zu der $10^3 \eta = 0{,}1$ steigt das Potential der Elektrode, nachher fällt es, während das Potential der Wasserstoffelektrode ständig steigt. Steigen und Fallen des Potentials der Sauerstoffelektrode ist auch angedeutet in Essigsäure und Chlorkalium (während in Chlornatrium Fallen stattfindet). Die Verhältnisse liegen also für die Sauerstoffelektrode nicht sehr einfach. Für Chlorelektroden ist nur eine Versuchsreihe in einem Elektrolyt vorhanden, in Salzsäure, das Potential steigt mit wachsender Verdünnung wie das des Wasserstoffs. Ich lasse nun zur Kennzeichnung einige Zahlen folgen. Es muss hervorgehoben werden, dass alle Zahlen nur relative Bedeutung haben, nämlich den Gang darzuthun. Zu wie verschiedenen absoluten Werthen man für die Potentiale von Gaselektroden gelangen kann und gelangt ist, zeigt das vorliegende Material und der grosse Einfluss, den die verschiedensten Umstände, selbst Art der Belichtung, auf dieses Potential haben. Es sei insbesondere auf die Arbeiten des Herrn Bose[1]) hierüber verwiesen.

Zunächst die grössere Versuchsreihe in Salzsäure, der die aus einer anderen Versuchsreihe ermittelten Zahlen für die Chlorelektrode beigefügt sind.

Concentration $10^3 \eta$	Elektromotorische Kraft		
	Wasserstoff-elektrode	Sauerstoff-elektrode	Chlor-elektrode
5	0,272	0,415	—
4	0,282	0,440	—
3	0,289	0,483	—
2	0,299	0,507	—
1	0,317	0,562	1,071
0,1	0,332	0,665	1,129
0,01	0,391	0,642	1,144
0,001	0,438	0,616	1,175
0,0005	0,469	0,610	—
0,00025	0,497	0,583	—

Sodann für Schwefelsäure, Laugen und Salze.

Siehe Tabelle auf S. 965.

Die Zahlen entsprechen, wie man sieht, den im Text gemachten Angaben und erschöpfen alle vorgekommenen Fälle des Ganges.

Herr Smale hat noch einige andere Untersuchungen angestellt, namentlich über den Einfluss der Grösse der Elektroden. Er fand

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 730 (1900) und **38**, 9 und zusammen mit Herrn Kochan S. 28 (1901).



Concentration $10^3 \eta$	Elektrolyte									
	H_2SO_4		NHO		NH_3		Na_2SO_4		KCl	
	Elektromotorische Kraft									
	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.
1	0,321	0,752	1,052	0,038	0,937	0,020	0,524	0,541	0,532	0,489
0,1	0,363	0,706	1,015	0,074	0,922	0,054	0,547	0,527	0,550	0,523
0,01	0,390	0,688	0,985	0,102	0,897	0,072	0,563	0,506	0,562	0,504
0,001	0,396	0,674	0,950	0,135	0,889	0,090	0,572	0,497	0,589	0,487

diesen Einfluss für das Wasserstoffpotential verschwindend, für das Sauerstoffpotential aber sehr erheblich. Das Elektrolyt war Schwefelsäure.

Grösse der Elektroden	Elektromotorische Kraft	
	Wasserstoff-elektrode	Sauerstoff-elektrode
0,2 × 30 mm	0,323	0,410
2 × 30 „	0,317	0,699
7 × 30 „	0,317	0,745
10 × 30 „	0,317	0,744

Bei Wasserstoff-Sauerstoffelementen sahen wir, dass, wenn die Lösung so geartet ist, dass die Vorgänge in ihr auf Bewegungen von Wasserstoff- und Hydroxylionen zurückgeführt werden können, die elektromotorische Kraft unabhängig sein sollte von dem Elektrolyt. Dieses hat Smale für einige Hauptfälle bestätigt. Er findet

Concentration $10^3 \eta$	Elektrolyt			
	H_2SO_4	H_3PO_4	KHO	NaHO
	Elektromotorische Kraft			
1	1,074	1,068	1,089	1,091
0,1	1,070	1,074	1,088	1,098
0,01	1,073	1,075	1,088	1,095
0,001	1,074	1,072	1,084	1,093

Mit Elektrolyten, bei welchen die obige Zurückführung nicht zulässig ist, kann man selbstverständlich ganz andere elektromotorische Kräfte erhalten. Das zeigt sich auch in den Untersuchungen des Herrn Smale. So beträgt die Kraft bei Jodwasserstoff als Elektrolyt für $10^3 \eta = 0,1$ nur 0,594. Indessen giebt es doch auch Fälle, in denen fast die gleiche elektromotorische Kraft gefunden ist wie mit den Elektrolyten, für

welche die Regel gelten soll. Hierher gehören Chloressigsäure, Natriumsulfat und Chlorkalium. Ueberhaupt aber tritt die Unabhängigkeit von dem Elektrolyt um so schärfer hervor, je verdünnter letzteres ist. Das steht zu erwarten, da dann das Lösungsmittel mehr und mehr an Bedeutung gewinnt.

Die Unabhängigkeit vom Elektrolyt hat zur Folge, dass auch dessen Concentration nicht in Betracht kommen darf. Das zeigt sich auch in der obigen Zusammenstellung[1]). Allein es folgt dann weiter, dass entweder die Potentiale der Elektroden von der Concentration der Elektroden unabhängig sein müssen, oder dass ein Potential mit wachsender Concentration in gleicher Weise fallen muss, wie das andere steigt. Bei den vier oben angeführten Elektrolyten zeigt sich das letztere, indem in den Säuren das Wasserstoffpotential mit wachsender Concentration des Elektrolyts fällt, das Sauerstoffpotential steigt, in den Basen dagegen umgekehrt das Wasserstoffpotential steigt, das Sauerstoffpotential fällt.

Herr Smale hat das Verhalten der elektromotorischen Kraft auch für Wasserstoff—Chlor-, Wasserstoff—Brom-, Wasserstoff—Jod- und Wasserstoff—Luft-Elektroden untersucht. Die Concentration war, wo nichts erwähnt wird, die normale $10^3 \eta = 1$, die Temperatur 17° C.

H_2—Cl_2-Element		H_2—Br_2-Element		H_2—J_2-Element		H_2—Luft-Element	
Elektrolyt	*P*	Elektrolyt	*P*	Elektrolyt	*P*	Elektrolyt	*P*
HCl	1,429	HBr	1,111	HJ	0,530	0,1 H_2SO_4	1,008
KCl	1,589	$NaBr$	1,375	KJ	0,947	0,1 HCl	0,939
$NaCl$	1,578						
$ZnCl_2$	1,535						

Nur bei dem H_2—Cl_2-Element und dem H_2—Luft-Element könnte allenfalls von einer annähernden Gleichheit der Kraft in verschiedenen Elektrolyten gesprochen werden.

Noch ist zu bemerken, dass Herr Smale auffallend grosse Contactpotentiale zwischen Elektrolyten findet. Wenn man also zur Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Gas-Concentrationskette sich der Formel unter 25) bedient, erhält man starke Unterschiede gegen die beobachteten Werthe. Diese Unterschiede werden dann aber als Contactpotentiale zwischen diesen Elektrolyten gedeutet. Folgende Zusammenstellung für eine Wasserstoffelektrode bei 17° C. giebt eine Uebersicht über diese Verhältnisse. In allen Elementen ist das eine Elektrolyt Chlorwasserstoff in normaler Lösung, während das andere

[1]) Ebenso in Versuchen des Herrn Glaser mit KHO als Elektrolyt, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 373 (1897).



Elektrolyt aus dieser oder einer anderen Säure in verschiedenen Concentrationen besteht:

Zweites Elektrolyt und seine Concentration		Elektromotorische Kraft, 10^4 Volt		Differenz = HCl | zweites Elektrolyt
		beob.	ber. nach 25)	
HCl	0,1 n	186	541	— 355
HCl	0,01 n	338	1108	— 770
HCl	0,001 n	549	1686	— 1137
H_2SO_4	1,0 n	61	98	— 37
	0,1 n	193	644	— 451
	0,01 n	371	1145	— 774
	0,001 n	516	1887	— 1371
H_3PO_4	1,0 n	196	345	— 149
	0,1 n	298	732	— 434
	0,01 n	427	1160	— 733
$HC_2H_3O_2$	1,0 n	425	1137	— 712
	0,1 n	484	1395	— 911
	0,01 n	519	1693	— 1174
	0,001 n	534	2007	— 1473
HBr	1,0 n	10	20	— 10
	0,1 n	182	538	— 356
	0,01 n	335	1106	— 771
	0,001 n	670	1685	— 1015[1])

Es steht ja aber nichts im Wege, von den strengeren Formeln nach Helmholtz und Nernst mit Berücksichtigung des Ueberführungspotentials Gebrauch zu machen. Für die Beobachtungen in HCl würde die Gleichung lauten:

$$38)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\frac{2\,l'}{l^{\cdot}+l'}\,log\,\frac{(c_{H^{\cdot}})_1}{(c_{H^{\cdot}})_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\frac{2\,l'}{l^{\cdot}+l'}\,log\,\frac{(c)_1}{(c)_2}.$$

Der Factor $\frac{2\,l'}{l^{\cdot}+l'}$ beträgt 0,34, also wären die berechneten Zahlen etwa auf den dritten Theil ihres Werthes zu reduciren, sie geben dann 180, 369, 562. Diese Beträge weichen von den beobachteten nicht mehr erheblich ab.

Bei den anderen Elektrolyten ist das Anion verschieden von Cl. Die Elektrolyte haben das Kation ($H^{\cdot}$) gemeinsam, aber verschiedenes Anion (Br', $C_2H_3O_2'$ gegen Cl'). Da sie im Uebrigen gleichwerthig sind, einwerthig, so wird nach Gleichung 30), S. 910:

[1]) Die Tabelle muss eine Reihe von Druckfehlern oder Rechenversehen enthalten.



$$39)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A} - \log\frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K} - \dot{z}_A \log \dot{c}_A + \dot{z}_K \log \dot{c}_K + z'_A \log c'_A - z'_K \log c'_K\right).$$

$\dot{z}_A$ und $\dot{z}_K$ können wir einander gleich annehmen, z'_A und z'_K aber nicht, also wäre

$$40)\qquad P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[(1-\dot{z}_A)\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{c}_K} + z'_A \log c'_A - z'_K \log c'_K\right].$$

Wir setzen noch:

$$41)\qquad z'_K = z'_A + \zeta,$$

und haben, da $\dot{c}_A = c'_A$, $\dot{c}_K = c'_K$ ist:

$$42_1)\qquad P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[(1-\dot{z}_A + z'_A)\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{c}_K} - \zeta \log \dot{c}_K\right]$$

oder

$$42_2)\qquad P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\frac{2\,l'_A}{\dot{l}_A + l'_A}\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{c}_K} - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\zeta \log \dot{c}_K.$$

P_0 darf hier selbstverständlich nicht fortgelassen werden. Ist α_K die Dissociation auf der K-Seite und vertauscht man die Ionenconcentrationen mit den Elektrolytconcentrationen (c) vor der Dissociation, so geht die Gleichung über in

$$43)\qquad P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\frac{2\,l'_A}{\dot{l}_A + l'_A}\log\frac{(c_A)}{(c_K)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\zeta\log(c_K) - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\zeta\log\alpha_K.$$

Solange man die Dissociation als von der Concentration unabhängig ansehen darf, wird man das letzte Glied mit dem ersten vereinigen. Dann wird einfacher:

$$44)\qquad P = \overline{P} + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[\frac{2\,l'_A}{\dot{l} + l'_A}\log\frac{(c_A)}{(c_K)} - \zeta\log(c_K)\right].$$

Wir beziehen den Buchstaben A auf das Elektrolyt HCl, K geht dann auf das andere Elektrolyt.

Da

$$45)\qquad \zeta = \frac{l'_K}{\dot{l}_K + l'_K} - \frac{l'_A}{\dot{l}_A + l'_A}$$

ist, so haben wir gegen Cl, wofür $\frac{l'_A}{\dot{l}_A + l'_A} = 0{,}17$ ist

Anion:	$^1/_2\,SO_4$	$C_2H_3O_2$	Br
ζ:	$+\,0{,}01$	$-\,0{,}07$	$+\,0{,}01$

Also hat das Correctionsglied nur für $C_2H_3O_2$ Bedeutung, bei den anderen Elektrolyten dürften wir es fortlassen. Die Rechnung für diese

wäre also dieselbe wie die für HCl, nur dass jetzt, weil $\overline{P}$ nicht bekannt ist, lediglich Potentialunterschiede gegen eine Normalcombination gebildet werden können, als welche wir je die erste nehmen. Die Differenzen sind dann dem früheren zu Folge auf je $^1/_3$ ihres Werthes zu reduciren. So bekommt man in 10^4 Volt:

			0,1 n	0,01 n	0,001 n
H_2SO_4	Kraftunterschiede	beob.	132	310	455
		ber.	182	349	596
		Diff.:	+ 50	+ 39	+ 141
$HC_2H_3O_2$	Kraftunterschiede	beob.	59	94	109
		ber.	86	185	290
		Diff.:	+ 27	+ 91	+ 181
HBr	Kraftunterschiede	beob.	172	325	660?
		ber.	171	346	533
		Diff.:	— 1	+ 21	— 127?

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung lässt also ziemlich viel zu wünschen übrig. Für Gas-Concentrationselemente reicht dem zu Folge die Theorie auch quantitativ, für die Gasvertheilungselemente genügt sie wesentlich nur qualitativ. Das erstere hat Herr Macintosh[1]) auch für die anderen Halogenelektrolyte HBr, HJ nachgewiesen, und zwar unter Benutzung der strengeren Formeln nach 42_2), selbstverständlich mit $\zeta = 0$, indem er die Ionenconcentrationen mit dem Arrhenius'schen Gesetz aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelte. Die Concentrationsverhältnisse betrugen für alle Elektrolyte 0,1; 0,01; 0,001. Die Kräfte fanden sich gleich, demnach ergab sich:

$\frac{(c_A)}{(c_K)}$	P (10^4 Volt)			
	beob.	berechnet		
		HCl	HBr	HJ
0,1	190	183	196	183
0,01	372	350	364	355
0,001	555	544	571	573

In welcher Weise etwaige äussere Arbeiten bei solchen Elementen zu berücksichtigen sind, ist an einem Beispiel (S. 918) schon dargethan, ein zweites Beispiel werden wir später kennen lernen.

Gehen wir nun zurück auf Herrn Nernst's Ansicht von der Wirkungsweise der Oxydations- und Reductionselemente, so soll also

[1]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, S. 387 (1905).

diese Wirkung darin bestehen, dass das Reductionsmittel die betreffende Elektrode mit Wasserstoff, das Oxydationsmittel mit Sauerstoff beladet, so dass jene Elemente mit Knallgasketten zu vergleichen wären.

Die Prüfung dieser Theorie geschah durch die Herren Nernst und Sand[1]) mit unterchloriger Säure, $HClO$, als Oxydationsmittel. Die unterchlorige Säure zerfällt, in Wasser gelöst, zum Theil in Salzsäure und Sauerstoff, sodann weiter unter Einwirkung der Salzsäure in Wasser und Chlor. Da die Salzsäure zugleich sich in Wasserstoff und Chlor zerlegt, so entstehen insgesammt die Ionen H, Cl, O, also die Reactionen sind:

$$2\,HClO \rightleftarrows 2\,HCl + O_2$$
$$HClO + HCl \leftrightarrows H_2O + Cl_2$$
$$2\,HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$$

und ihr Ergebniss ist, als wenn $2\,HClO$ zerfiele in $2\,H^{\cdot}$, $2\,Cl'$, O_2.

Wenn die Reactionen sich sämmtlich im Gleichgewicht befinden, haben wir diesem Ergebniss zu Folge nach der Dissociationslehre:

$$46_1)\qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, c_{O_2}}{c_{HClO}^2} = K$$

oder, wenn man für einen bestimmten Fall.

$$47)\qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, (c_{O_2})}{c_{HClO}^2} = K'\,(c_{O_2})$$

setzt, da $K'\,(c_{O_2}) = K$ sein muss,

$$46_2)\qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, c_{O_2}}{c_{HClO}^2} = K'\,(c_{O_2}).$$

Wenn wir nun das Element wie ein Wasserstoff-Sauerstoff-Element betrachten, so gilt die Gleichung unter 36), so dass man für die elektromotorische Kraft hätte:

$$48)\qquad P = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2\,e}\, log\left(c_{H_2}\sqrt{c_{O_2}}\right).$$

Nehmen wir ein gewöhnliches Wasserstoff-Sauerstoff-Element und heben für dieses alle Grössen durch Ueberstreichen hervor, so wäre:

$$49)\qquad \overline{P} = \overline{P_2 - P_1} + \frac{\overline{R}\vartheta}{2\,e}\, log\left(\bar{c}_{H_2}\sqrt{\bar{c}_{O_2}}\right).$$

Entgegengesetzt gekoppelt geben diese beiden Elemente als elektromotorische Kraft:

$$50)\qquad P - \overline{P} = P_2 - P_1 - (\overline{P_2 - P_1}) + \frac{\overline{R}\vartheta}{2\,e}\, log\left(\frac{c_{H_2}\sqrt{c_{O_2}}}{\bar{c}_{H_2}\sqrt{\bar{c}_{O_2}}}\right).$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 601 (1904).

Sorgt man dafür, dass die Wasserstoffelektrode in beiden Elementen gleich stark mit Wasserstoff gesättigt ist, so wird einfacher

$$51)\qquad P - \overline{P} = P_2 - P_1 - (\overline{P_2 - P_1}) + \frac{\overline{R}\vartheta}{4\,e}\,log\,\frac{c_{O_2}}{\overline{c}_{O_2}}.$$

Wenn c_{O_2} gleich ist $\overline{c}_{O_2}$, haben wir zwei Elemente mit absolut gleichen Elektroden, also muss dann $P - \overline{P} = 0$ sein. Es bleibt hiernach:

$$52)\qquad P - \overline{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{4\,e}\,log\,\frac{c_{O_2}}{\overline{c}_{O_2}}.$$

Diese Gleichung gestattet c_{O_2} durch $\overline{c}_{O_2}$ auszudrücken.

Nach Untersuchungen der Herren E. Müller, Akunoff und Bose nehmen die Genannten für 15° C. an:

$$P = 1{,}4934,\quad \overline{P} = 1{,}154 \text{ Volt.}$$

Die Hypochloritkette war dadurch hergestellt worden, dass eine 0,1 normale Lösung von Salzsäure in Wasser mit Chlor gesättigt wurde. Die zweite der oben bezeichneten umkehrbaren Reactionen giebt das Hypochlorit. Die Knallgaskette arbeitete unter Atmosphärendruck mit angesäuertem Wasser. Hiernach folgt aus 52) für eine Hypochloritkette der bezeichneten Art mit den bekannten Daten für die Constanten in diesem besonderen Falle, indem wir unter (c_{O_2}) die Sauerstoffconcentration eben dieser Kette verstehen:

$$(c_{O_2}) = \overline{c}_{O_2}\, e^{0{,}339\times 10^8 \times 4 \times 9654 \times \frac{1}{0{,}8315\times 10^8 \times 288}} = 10^{23{,}78}\,\overline{c}_{O_2},$$

und nach 46_2)

$$46')\qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, c_{O_2}}{c_{HClO}^2} = K'\,10^{23{,}78}\,\overline{c}_{O_2},$$

somit

$$\frac{c_{O_2}}{\overline{c}_{O_2}} = K'\,10^{23{,}78}\,\frac{c_{HClO}^2}{c_H^2\,c_{Cl}^2}.$$

Für die Grösse K' wird nach den Untersuchungen des Herrn Jakowkin für eine Hypochloritlösung der angegebenen Art gemäss Formel 47) angenommen:

$$K' = \frac{0{,}0936^2\;0{,}0936^2}{0{,}0026^2}.$$

Damit wird

$$\frac{c_{O_2}}{\overline{c}_{O_2}} = 10^{24{,}84}\,\frac{c_{HClO}^2}{c_H^2\,c_{Cl}^2}$$

und nach 52)

$$P = \overline{P} + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{HClO}}{c_H c_{Cl}} + \frac{\overline{R}\vartheta}{4e} \log 10^{24,84},$$

also für 15° C.

$$P = 1,509 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{HClO}}{c_H c_{Cl}}.$$

Dieser Formel (mit 1,532 statt 1,509 nach Jahn's Zahlen) haben sich die Herren Nernst und Sand bedient. Folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse von Beobachtung und Berechnung (wegen der Ermittelung der einzelnen Concentrationen ist die Abhandlung nachzusehen):

c_{HClO}	c_H	c_{Cl}	P (Volt)		
			ber.	beob.	Differenz
$0,3 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-13}$	0,1	1,7177	1,479	— 0,2387
0,0005	$1,04 \times 10^{-9}$	0,1	1,7060	1,553	— 0,1530
0,0012	$0,6 \times 10^{-8}$	0,8	1,6384	1,608	— 0,0304
0,0034	$0,27 \times 10^{-8}$	0,1	1,7178	1,643	— 0,0748
0,0041	$0,29 \times 10^{-7}$	0,095	1,6881	1,646	— 0,0421
0,0070	$0,16 \times 10^{-7}$	0,8	1,6870	1,658	— 0,0290
0,0100	$0,30 \times 10^{-7}$	0,087	1,7011	1,689	— 0,0121
0,0428	$0,35 \times 10^{-7}$	0,80	1,6868	1,679	— 0,0078
0,0590	$0,75 \times 10^{-7}$	0,1	1,7120	1,714	+ 0,0020
0,0817	$0,5 \times 10^{-7}$	0,05	1,7270	1,727	+ 0,0000
0,1481	$0,9 \times 10^{-7}$	0,037	1,7333	1,727	— 0,0063
0,1420	0,78	0,0005	1,5861	1,595	+ 0,0089

„Wie obige Tabelle lehrt, findet in einigen Fällen eine vorzügliche Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie statt, in anderen nicht." Für $c_{HClO} < 0,001$ giebt die Formel viel zu hohe Werthe. Wegen der Erklärung dafür sei auf die Abhandlung verwiesen. Aber mir scheint der Formel selbst schon eine erhebliche Unsicherheit innezuwohnen, denn, indem aus der Gleichung 46′) der Werth von $\frac{c_{O_2}}{\overline{c}_{O_2}}$ entnommen wird, ist eigentlich $\overline{c}_{O_2}$ constant gesetzt. Und ob das ohne Weiteres zulässig ist, darf wohl bezweifelt werden, denn die in Formel 52) enthaltene Vergleichung des Hypochloritelementes mit einem Knallgaselement setzt jeweilige Gleichheit der Wasserstoffelektroden der beiden Elemente voraus, die kaum stattfinden wird, wenn nicht die Sauerstoffelektrode des Knallgaselementes, d. h. $\overline{c}_{O_2}$, variirt. Auch sind die Abweichungen der Potentiale von einem mittleren Werthe doch eigentlich nur wenig erheblich, und ihnen gegenüber kommen die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung — selbst bei Ausschluss der beiden ersten — ziemlich in Betracht.



Mit der Nernst'schen Theorie in Einklang steht, wie Herr Thatcher[1]) in seiner sehr umfangreichen Untersuchung über die Oxydation von Natriumthiosulfat — wobei der Vorgang wesentlich in einer Oxydirung des Thiosulfats, S_2O_3'', zu Tetrathiosulfat, S_4O_6'', bestehen soll — nachgewiesen hat, dass in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen die elektromotorische Spannung der Elektrode auf einer Sauerstoffbeladung beruht. Gleichfalls würde hierher die Behauptung der Herren Tafel und Naumann[2]) gehören, dass die Wasserstoffgasbildung an der Kathode und der Reductionsvorgang daselbst coordinirte Vorgänge sind[3]).

In Zusammenhang mit dieser Theorie steht, dass Superoxydelektroden wie Sauerstoffelektroden wirken können. Solche Elektroden verhalten sich zunächst wie Metalle, wofür Herr Freeman Tower[4]) den experimentellen Beweis geliefert hat. Sie erleiden aber in Lösungen gewisse Umwandlungen, wodurch ihre oben bezeichnete Wirksamkeit zu Stande kommt. Wir nehmen als Beispiel Mangansuperoxyd, MnO_2, in verdünnter Schwefelsäure[5]). Es löst sich in der Säure etwas MnO_2 und es bildet sich zugleich das Hydroxyd $Mn(HO)_4$. Dieses setzt sich mit Schwefelsäure zu Manganisulfat, $Mn(SO_4)_2$, und Wasser um, und da dieser Vorgang umkehrbar ist, ergiebt sich

$$Mn(HO)_4 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows Mn(SO_4)_2 + 4\,H_2O.$$

Da nun auch Zerfall in Ionen stattfindet, haben wir als solche Ionen $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $4\,(HO')$, $4\,(H^{\cdot})$, $2\,(SO_4'')$. Letzteres Ion kommt nicht in Betracht, weil es zur Herstellung des Mangansulfats dient. Die $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- und HO'-Ionen aber setzen sich um zu zweiwerthigem Mangan, Sauerstoff und Wasser im umkehrbaren Vorgang:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,(HO') \rightleftarrows 2\,Mn^{\cdot\cdot} + O_2 + H_2O.$$

So bekommen wir also den Sauerstoff an der Elektrode. Diese letzte Reaction nun giebt als Gleichgewichtsformel

$$53)\qquad c_{O_2} = K\,\frac{c^2_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}\,c^4_{HO'}}{c^2_{Mn^{\cdot\cdot}}},$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 641 (1904). — [2]) Ibid. 50, 713 (1905). — [3]) Vergl. jedoch auch W. Löb, ibid. 34, 641 (1900), woselbst die Hauptthätigkeit bei der Reduction den Metallionen zugeschrieben wird. So giebt auch Herr Haber für die Reduction von Nitrobenzol in natriumalkalischer Lösung als zweite und von ihm bevorzugte Reaction (S. 980) die

$$C_6H_5NO_2 + Na_2 + aq. = C_6H_5NO + 2\,NaHO + aq.$$
$$2\,C_6H_5NO + Na_2 + aq. = C_6H_5N{-}O{-}NH_5O_6 + 2\,NaHO + aq.,$$

wo also Natrium die Rolle des Wasserstoffs vertritt. — [4]) Ibid. 18, 17 (1895). — [5]) Nach der Darlegung des Herrn Förster in seinem S. 820 bezeichneten Buche, S. 132 (1905), die mir die plausibelste scheint.



und nach Gleichung 32) wird hiernach

$$54)\qquad P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log K \left(\frac{c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}\right),$$

wie für eine auf Umladung beruhende Reductionselektrode (S. 946). Da sich das MnO_2 aus der Elektrode ständig ergänzt, solange diese Superoxydelektrode besteht, muss in der ersten Reactionsformel der linksstehende Theil constant sein, woraus folgt, dass auch der rechtsstehende Theil constant ist. Das giebt

$$c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \times c^2_{SO_4''} = const\ c^4_{H^{\cdot}} \times c^4_{HO'}$$

oder

$$55)\qquad c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = const\ c^4_{H^{\cdot}} \frac{c^4_{HO'}}{c^2_{SO_4''}} = k' c_{H^{\cdot}},$$

indem das Concentrationsverhältniss der beiden Anionen SO_4'' und $2\,HO'$ als constant angesehen wird, was es ja sein muss, wenn die Anionen keinen Einfluss ausüben sollen. Hiernach aber ist

$$56)\qquad P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log K_1 \frac{c^4_{H^{\cdot}}}{Mn^{\cdot\cdot}}.$$

Für zwei entgegengekoppelte Elemente mit gleichen Elektroden haben wir als Potentialdifferenz

$$57)\qquad \varDelta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{(c^4_{H^{\cdot}})_1 (c_{Mn^{\cdot\cdot}})_2}{(c^4_{H^{\cdot}})_2 (c_{Mn^{\cdot\cdot}})_1}.$$

Diese Gleichung hat zuerst Herr Tower[1]) aufgestellt und sie experimentell bewahrheitet. Er bestimmte die Potentiale von Mangansuperoxydelektroden in Säurelösungen, welche ein Mangansalz mit dem Anion der Säure enthielten und verschieden concentrirt waren, gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode, mit der sie durch eine Chlorkaliumlösung verbunden waren. In der Differenz zweier solcher Potentiale, welche eben $\varDelta P$ ergiebt, sollte auch die Differenz des Ueberführungspotentials zwischen der Chlorkaliumlösung und den verschieden concentrirten Versuchslösungen enthalten sein. Der Genannte hat sich überzeugt, dass diese Differenz vernachlässigt werden kann. Zu diesem Behufe bildete er unmittelbar zwei Ketten, eine mit den Versuchslösungen in unmittelbarer Berührung, die zweite nach Zwischenschaltung der Chlorkaliumlösung, also mit dem Schema

a) $MnO_2\,|\,{}^1/_{20}$ n-Säure $|\,{}^1/_{200}$ n-Säure $|\,MnO_2$,
b) $MnO_2\,|\,{}^1/_{20}$ n-Säure $|\,{}^1/_1$ n-Chlorkalium $|\,{}^1/_{200}$ n-Säure $|\,MnO_2$.

Nennen wir das Ueberführungspotential zwischen den beiden Lösungen $P_{L_1 L_2}$ und dem entsprechend das zwischen den Lösungen und dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 17 (1895); **32**, 566 (1900).

Chlorkalium $P_{L_1 L'}$, $P_{L' L_2}$, so wären die Potentialdifferenzen der beiden Ketten

$$58) \qquad A = \Delta P + P_{L_1 L_2},$$

$$59) \qquad B = \Delta P + P_{L_1 L'} - P_{L' L_2},$$

und es folgte

$$60) \qquad P_{L_1 L'} - P_{L' L_2} = B - A + P_{L_1 L_2}.$$

Die Versuche ergaben für $B - A$ fast genau denjenigen Betrag, welcher auch aus der Ueberführungsformel für $P_{L_1 L_2}$, nämlich

$$61) \qquad P_{L_1 L_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{l^{\cdot} - l'}{l^{\cdot} + l'} \log \frac{c_1}{c_2}$$

berechnet werden konnte, wie folgende Zahlen beweisen:

Säuren	A	B	$B - A$	$P_{L_1 L_2}$
HNO_3	80	114	34	39
HNO_3	82	115	33	39
HCl	82	118	36	38
HCl	83	117	34	38

Die Zahlen sind Millivolt, die Temperatur betrug 17°. Bei der Berechnung von $P_{L_1 L_2}$ wurde $\frac{c_1}{c_2} = 10$ gesetzt, da die Concentrationen der Lösungen $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{200}$ betrugen. Es war hiernach (S. 360)

$$\text{für } HNO_3 : P_{L_1 L_2} = 0{,}058 \, \frac{318 - 61{,}8}{318 + 61{,}8},$$

$$\text{für } HCl : P_{L_1 L_2} = 0{,}058 \, \frac{318 - 65{,}4}{318 - 65{,}4}.$$

Es konnte also in der That von den Ueberführungspotentialen abgesehen und die einfache Formel 57) angewendet werden. In dieser wurden auch an Stelle der Ionenconcentrationen, da es sich um Verhältnisszahlen handelt, die Lösungsconcentrationen gesetzt. Ich führe nur die Versuchsreihen mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure an. Bei jeder Säure wurde einmal die Concentration der Säure und damit das Concentrationsverhältniss der Wasserstoffionen geändert, das andere Mal die Concentration des Mangansalzes, also das Concentrationsverhältniss der Manganionen verschoben. Die Concentrationsverhältnisse betrugen immer 2. Die Temperatur war 20° C.

Versuche mit HNO_3.

$^1/_{200}$ n-$Mn(NO_3)_2$ constant ΔP berechnet $= + 35{,}1$ Millivolt			$^1/_{20}$ n-HNO_3 constant ΔP berechnet $= - 8{,}8$ Millivolt		
φ_{HNO_3}	P Volt	ΔP Millivolt	$\varphi_{Mn(NO_3)_2}$	P Volt	ΔP Millivolt
10	1,5413	+ 29,8	10	1,5042	— 5,8
20	1,5115	+ 30,9	20	1,5100	— 7,5
40	1,4806	+ 29,5	40	1,5175	— 7,8
80	1,4511	+ 30,3	80	1,5253	— 7,4
160	1,4208	+ 31,0	160	1,5327	— 7,0
320	1,3898	+ 29,6	320	1,5397	— 7,5
640	1,3602	+ 31,7	640	1,4472	— 7,0
1280	1,3285		1280	1,5542	

Versuche mit H_2SO_4.

$^1/_{200}$ n-$MnSO_4$ constant ΔP berechnet $= + 35{,}1$ Millivolt			$^1/_{20}$ n-H_2SO_4 constant ΔP berechnet $= - 8{,}8$ Millivolt		
$\varphi_{H_2SO_4}$	P Volt	ΔP Millivolt	φ_{MnSO_4}	P Volt	ΔP Millivolt
10	1,5688	+ 31,8	10	1,5115	— 6,2
20	1,5370	+ 29,7	20	1,5177	— 6,6
40	1,5073	+ 29,2	40	1,5243	— 6,5
80	1,4781	+ 31,5	80	1,5308	— 7,7
160	1,4466	+ 31,3	160	1,5385	— 6,2
320	1,4153	+ 31,8	320	1,5447	— 7,0
640	1,3835	+ 32,5	640	1,5517	— 7,6
1280	1,3510		1280	1,5593	

Die mittleren beobachteten ΔP betragen hiernach

bei HNO_3: $+ 30{,}4$ und $- 7{,}1$,
„ H_2SO_4: $+ 31{,}1$ „ $- 6{,}8$.

Die berechneten Zahlen $+ 35{,}1$ und $- 8{,}8$ sind hiernach stets grösser als die beobachteten. Gleichwohl darf die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als ganz gut bezeichnet werden.

In Laugen verlaufen die Reaktionen anders als in Säuren. Zunächst scheiden sich die Metalle der Laugen an den Elektroden ab. Wenn man das nicht berücksichtigt, wozu gehört, dass die Lösung mit Manganohydroxyd gesättigt ist, kann man bei der Gleichung unter 57) stehen bleiben. Beachtet man noch, dass das Manganohydroxyd, $Mn(HO)_2$ sich in $Mn^{\cdot\cdot}$ und $2(HO')$ zersetzt, so darf man weiter, solange die Vorgänge sich in der Nähe des Gleichgewichtes halten, da dieses Hydroxyd sich aus der Elektrode immer neu erzeugt,

$$c_{Mn^{\cdot\cdot}} = \frac{K'}{c^2_{HO'}} \qquad 62)$$

setzen. Alsdann wird

$$63)\qquad \Delta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{(c^2_{HO'})_1}{(c^2_{HO'})_2}.$$

Auch diese Formel hat Herr Tower angegeben. Die theoretische Unabhängigkeit des ΔP vom Elektrolyt, die schon bei den Säuren erfahrungsmässig hervorgetreten war, zeigte sich auch bei den Laugen. Ersetzt man das Concentrationsverhältniss der Ionen wieder durch das der Laugenlösungen, welches letztere immer 2:1 betrug, vernachlässigt also die Dissociationsverhältnisse, so sollte für 17° C. das $\Delta P = 17{,}2$ Millivolt betragen. Die Versuche gaben bei Verdünnungen der Laugen zwischen 10 und 2560

bei	KHO	NaHO	$^1/_2 Ba(HO)_2$	$^1/_2 Sr(HO)_2$	$^1/_2 Ca(HO)_2$
ΔP zwischen:	15 u. 18	14 u. 18	9 u. 17	17 u. 18	10 u. 18
ΔP im Mittel:	17,2	17,1	15,4	17,3	15,0 Millivolt.

Für Ammoniumhydroxyd ergaben die Versuche im Durchschnitt nur 10 Millivolt, berücksichtigt man hier in der Formel auch die Unterschiede der Dissociation, so fand sich auch theoretisch ein erheblich niedrigerer Betrag, nämlich 9,3. Folgende Zusammenstellung enthält die Einzelangaben:

φ_{NH_3HO}	100 α	ΔP Millivolt	
		beobachtet	berechnet
10	4,1	9	9,0
20	5,7	10	9,1
40	7,9	11	9,2
80	10,9	10	9,1
160	15,1	11	9,4
320	20,7	9	9,7
640	28,0	10	9,6
1280	38,0		

Die Theorie der Superoxydelektroden hat grosse Bedeutung für die der Accumulatoren, das Mitgetheilte muss aber in einem Werke wie das vorliegende genügen, für alles besondere ist auf die Specialbücher zu verweisen.

Herr Haber[1]) hat gelehrt, bei der materiellen Reduction und Oxydation auch die Geschwindigkeiten des Vorganges zu berücksichtigen. Dabei tritt dann auch der Einfluss der Elektroden hervor.

Wenn c_R die Concentration des reducirenden Stoffes (Wasserstoff, Natrium, Kalium u. s. f.) in der Kathodenoberfläche, $c_{R'}$ die der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 193 (1900).

Ionen dieses Stoffes in der Lösung und n die Atomicität des reducirenden Stoffes im Verhältniss zu der seiner Ionen darstellt, während ε die Werthigkeit bedeutet, so haben wir (S. 954, Gl. 22) für das Reductionspotential

$$64)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{n\varepsilon e} \log \frac{c_R}{c_{R^{\cdot}}}.$$

Der zu reducirende Stoff, allgemein der Depolarisator, zehrt vom reducirenden Stoffe R; der Strom ersetzt diesen jedoch nach Maassgabe der Concentration der vorhandenen Ionen $R^{\cdot}$. Darf man letztere als immer in gleicher Menge vorhanden ansehen — was zutreffen würde, wenn das Lösungsmittel Wasser ist, der reducirende Stoff Wasserstoff und wenn die Lösung zugleich verdünnt benutzt wird —, so geht die obige Gleichung in die einfachere über

$$65)\qquad P = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{n\varepsilon e} \log c_R.$$

Wir nehmen an, dass die Reduction zwei Producte liefert, etwa wie bei der ersten Reduction des Nitrobenzols durch Wasserstoff, Nitrosobenzol und Wasser,

$$C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O.$$

Sei also c_S die Concentration des zu reducirenden Stoffes und es mögen c_{P_1}, c_{P_2} die Concentrationen der Reductionsproducte bedeuten. Mit ν_R, ν_S, ν_{P_1}, ν_{P_2} bezeichnen wir die Molekelnzahlen, mit denen die vier Stoffe bei dem Vorgang beteiligt sind. Dann haben wir für die Geschwindigkeit, mit der der reducirende Stoff abnimmt, falls der Vorgang nach beiden Richtungen erfolgen kann und erfolgt (Bd. 2, S. 413 ff.)

$$66)\qquad -\frac{dc_R}{dt} = \varkappa_1 c_R^{\nu_R} c_S^{\nu_S} - \varkappa_2 c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}.$$

Wir nehmen weiter an, dass der reducirende Stoff nur zur Reduction verbraucht wird, also nicht etwa zum Theil nach Aussen abgegeben wird. Die bezeichnete Geschwindigkeit muss dann auch proportional der Stromstärke sein. Wir bekommen so

$$67)\qquad -\frac{dc_R}{dt} = \varkappa_3 i$$

und damit

$$68)\qquad \varkappa_3 i = \varkappa_1 c_R^{\nu_R} c_S^{\nu_S} - \varkappa_2 c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}.$$

Berechnen wir hieraus die Grösse c_R, so folgt mit neuen Constanten

$$69_1)\qquad c_R = \left(\frac{i + \varkappa' c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}}{\varkappa_0 c_S^{\nu_S}}\right)^{\frac{1}{\nu_R}} = \frac{1}{\varkappa c_S^{\nu'_S}} \left(i + \varkappa' c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}\right)^{\frac{1}{\nu_R}}.$$

Wir setzen zunächst

70) $$\varkappa' c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}} = \lambda,$$

also

$6\mathrm{9}_2$) $$c_R = \frac{1}{\varkappa c_S^{\nu'_S}} (i + \lambda)^{\frac{1}{\nu_R}}.$$

Die Gleichung unter 65) geht so über in

71) $$P = P_0 + \frac{1}{\nu_R} \frac{\overline{R}\vartheta}{n\varepsilon} \log \frac{i + \lambda}{c_S^{\nu_S}}.$$

Wenn die Stoffe nur mit je einer Molekel reagiren, sollte $\frac{1}{\nu_R} = 1$ sein, ebenso wenn $\nu_S = 1$ zu setzen wäre. Herr Haber bemerkt jedoch, dass nach Untersuchungen des Herrn Heinrich Goldschmidt besser der Factor $\frac{1}{\nu_R}$ auch dann beizubehalten sei. Wenn nämlich die Reduction beendet ist, beginnt der Wasserstoff der Elektrode sich in Blasen abzuscheiden. Dieses wird bei verschiedenen Concentrationen des Depolarisators zu verschiedenen Zeiten geschehen. Immer aber sollte die Gleichung 68) auch in diesem Moment erfüllt sein, und zwar bei gleichem Potential unabhängig von der Concentration des Depolarisators. Es sollte also sein

72) $$i = c_R \times const.$$

Herr Heinrich Goldschmidt aber fand aus seinen Versuchen

73) $$i = c_R^{2/3} \times const.$$

Danach hätte man für Reactionen mit je einer Molekel $\frac{1}{\nu_R} = \frac{3}{2}$ zu setzen. Nimmt man allgemein $\frac{1}{\nu_R} = x$, so ist hiernach für solche Reactionen

74) $$P = P_0 + x \frac{\overline{R}\vartheta}{n\varepsilon} \log \frac{i + \lambda}{c_S}.$$

Die Grösse λ ist an sich nicht constant, sie kann aber als Constante behandelt werden, wenn die Reactionen nicht weit vom Gleichgewicht entfernt sind. Geht die Reaction überhaupt nur in einer Richtung fort, so ist $\lambda = 0$ zu setzen. Mit $x = \frac{3}{2}$ und Wasserstoff H_2 als reducirendem Stoff wäre bei 20° C. für nicht umkehrbare Reduction

75) $$P = P_0 + 0{,}0436 \log \frac{i}{c_S}.$$

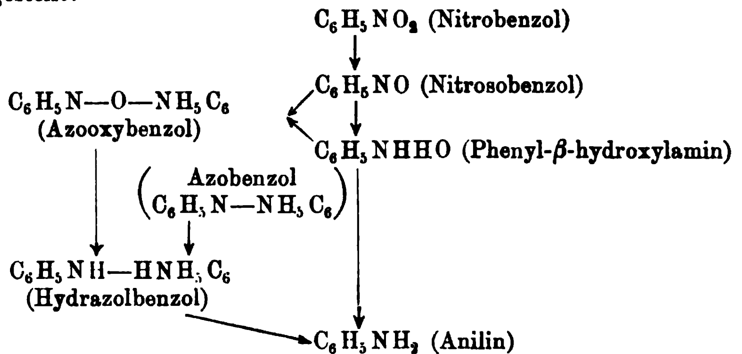
Herr **Haber** hat seine Versuche an Nitrobenzol als Depolarisator ausgeführt. Der Stoff befand sich in einer alkoholisch-alkalischen Lösung mit Natrium als Alkali.

Der Genannte stellt nun für die Reduction zwei Möglichkeiten auf, im einen Falle ist Wasserstoff als reducirendes Agens angesehen, im anderen Natrium. In manchen Fällen geht die Reduction stufenweise vor sich. Die Schemata sind:

$$\text{a)}\begin{cases} C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O \\ 2C_6H_5NO + H_2 = C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N{-}O{-}NH_5C_6 + H_2O \end{cases}$$

$$\text{b)}\begin{cases} C_6H_5NO_2 + Na_2 + H_2O = C_6H_5NO + 2\,NaHO + H_2O \\ 2\,C_6H_5NO + Na_2 + H_2 = C_6H_5N{-}O{-}NH_5C_6 + 2\,NaHO + H_2O. \end{cases}$$

Die Endproducte sind in beiden Fällen die gleichen; ursprünglich entsteht Nitrosobenzol, dieses wird weiter zu Phenyl-β-hydroxylamin und zu Azooxybenzol reducirt, wobei auch Anilin entsteht. Die vollständige Reaction ist nach Herrn **Haber**[1]) durch folgendes Schema dargestellt:



Andere haben freilich andere Schemata. Doch kommt es auf die Einzelheiten nicht an; Azooxybenzol, Anilin und Wasser scheinen die Endproducte zu sein, denn das zweite Reductionsproduct, Phenyl-β-hydroxylamin, soll sich zu Azooxybenzol und Anilin umsetzen nach der Formel

$$3\,C_6H_5NHHO = C_6H_5N{-}O{-}NH_5C_6 + C_6H_5NH_2 + H_2O,$$

bloss dass nach Herrn **Haber** das Anilin nur in Spuren erscheinen soll, bei den von ihm studirten Potentialhöhen. Als Reactionsproducte werden also nur die zwei betrachtet, Phenyl-β-hydroxylamin und Wasser.

Der Genannte weist nun noch aus seinen Versuchen nach, dass $\frac{i}{c_S^{\alpha}}$, woselbst $\alpha = 1{,}228$ beträgt, fast constant, von i und c unabhängig ist. So findet er:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 271 (1900).

$10^5 c_S^{1,228} =$	0,0406	0,0953	0,2232	0,5202	1,210	2,800
$10^{-3} \dfrac{i}{c_S^{1,228}} =$	3,66	3,68	3,71	4,00	4,23	3,51

und er kommt aus einer grossen Zahl von Ermittelungen mit vielen Apparaten und wechselnden Potentialen zu dem Ergebniss, wonach alle Messungen „auf linearen Zusammenhang von Concentration und Stromstärke hinweisen". Dementsprechend setzt er schliesslich für die betrachteten Vorgänge

76) $$P = a + b \log i,$$

oder auch

77) $$P = a' + b' \log \frac{1}{c_S}.$$

Beide Formeln bewahrheitet er an einer grossen Zahl von Bestimmungen mit wechselnder Zusammensetzung der Lösungen. Die Potentialmessungen geschahen gegen eine Decinormalelektrode, als Verbindungsflüssigkeit diente $^1/_{10}$-norm. Chlorkalium. Die Kathode war platinirtes Platin, mit Wasserstoff versehen. Die Potentiale zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten wurden vernachlässigt. Ich führe für jede der beiden Formeln nur je eine Versuchsreihe an:

Formel: $P = 0,6505 + 0,040\,62 \log_{10} i.$

	$10^{+4} i$	9,4	18,8	37,5	72,9	149,8	237	299,6	Amp.
P	beob.	0,6897	0,7036	0,7142	0,7252	0,7371	0,7493	0,7560	Volt
	ber.	0,6900	0,7023	0,7144	0,7262	0,7389	0,7470	0,7513	„
Diff.:		+0,0003	—0,0013	+0,0002	+0,0010	+0,0018	—0,0023	—0,0047	

Formel: $P = 0,7049 + 0,053\,54 \log_{10} \frac{100}{110 c_S}.$

	c_S	0,1	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	Molekel im Liter
P	beob.	0,7690	0,7514	0,7350	0,7186	0,7022	0,6858	Volt
	ber.	0,7672	0,7510	0,7349	0,7188	0,7029	0,6868	„
Diff.:		— 0,0018	— 0,0004	— 0,0001	+ 0,0002	+ 0,0007	+ 0,0010	

Die Formeln stellen also die Beobachtungen gut dar. Die Werthe der Constanten hängen von der Zusammensetzung der Lösung und von vielen anderen Umständen ab, die Formeln geben sich ganz als Interpolationsformeln zu erkennen. So findet Herr Haber in vier verschiedenen Versuchsreihen, in denen die Lösung an NaHO, H_2O und Alkohol in ganz gleicher Weise zusammengesetzt war (25 g NaHO, 40 g H_2O, 265 ccm Alkohol) und der Nitrobenzolgehalt nur zwischen 0,2 und 0,31 schwankte, gleichwohl von einander ziemlich abweichende Formeln, nämlich:

c_S	Intervall der		Formel
	Volt × 10⁴	Stromdichten × 10⁴	
0,31	6663—7401	2,4—112	$\begin{cases} 0{,}6321 + 0{,}042\,17 \log i \\ 0{,}6268 + 0{,}045\,03 \log i \end{cases}$
0,20	7184—7749	3 — 60	$0{,}6732 + 0{,}045\,90 \log i$
0,20	7834—7189	3 — 60	$0{,}6673 + 0{,}049\,96 \log i$
0,22	7468—7046	6 — 42	$0{,}6343 + 0{,}051\,19 \log i$

Anscheinend vergrössert sich der Factor von $\log i$ mit Verengerung des Intervalls der Stromdichte, innerhalb deren die zur Berechnung benutzten Grössen liegen. Die Constante verkleinert sich dementsprechend.

Eine spätere Arbeit des Herrn Russ[1]) thut noch dar, dass auf die Constanten der obigen Formeln auch das Material der Elektrode von Einfluss ist. Er findet bei $c_S = \frac{0{,}8}{3}$ Molekel im Liter:

Kathode	Formel
Platin	$0{,}0482 \log i + 0{,}0666$
Elektrolytisches Gold	$0{,}0489 \log i + 0{,}0620$
„ Silber	$0{,}0545 \log i + 0{,}0643$
Eisen	$0{,}1246 \log i + 0{,}1149$
Eisen, nach vorheriger andauernder Polarisation	$0{,}0936 \log i + 0{,}0636$

Aehnlich waren die Ergebnisse, wenn man statt der Laugenlösung eine Säurelösung (Schwefelsäurelösung) nahm. Unter gleichen Umständen waren die Gleichungen für P:

Platin	$0{,}0754 \log i - 0{,}2000$
Elektrolytisches Gold .	$0{,}0615 \log i - 0{,}3460$

In allen diesen Fällen waren schwache Ströme zur Verwendung gekommen, die i gingen von 0,1 bis etwa 150 Zehntausendstel Ampère.

Als zweites Reductionsmittel wurde Paranitrophenol in alkoholischer Natronlauge benutzt. Elektroden waren: elektrolytisches Silber, gewalztes Silber, elektrolytisches Gold, blankes Platin, Nickel, Eisen. In keinem Falle besass die Constante $\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}$ ihren theoretischen Werth, dieser lag vielmehr bei den angewandten Concentrationen des Nitrophenols (0,1 bis 0,5 Drittelmolekeln) zwischen 0,0614 (elektrolytisches Silber) und 0,0794 (Eisen).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 641 (1903).

Nicht anders waren die Ergebnisse mit Natriumhypochlorit und mit Chinhydron als zu reducirenden Stoffen. Bei Natriumhypochlorit, NaOCl, wenn die Ionen $Na^{\cdot}$ und OCl' sind, sollte $\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}$ den Werth 0,0580 besitzen. Thatsächlich fand dieser sich als niedrigster Werth für vorpolarisirtes Platin bei einer Concentration von 0,8 Molekeln im Liter; als höchster, für nicht vorpolarisirtes Platin und eine Concentration von 0,057 Molekeln im Liter ergab sich 0,2036.

Aus Allem könne man nur schliessen, dass das Elektrodenmaterial und seine Behandlung mit entscheidend sind für den Reductionsvorgang an der Kathode und die daraus resultirende Kraft. (Aehnliches ist auch für die Reduction von Salpetersäure nachgewiesen, S. 825.) Entgegen der theoretischen Annahme tritt Polarisation ein und wohl auch Beeinflussung der Reactionen bei der Reduction. Also wird die Theorie der Oxydations- und Reductionspotentiale und der Oxydations- und Reductionselemente nicht immer zutreffen. Dass aber Fälle vorhanden sind, in denen sie durchaus Geltung besitzt, zeigen ja die hier mitgetheilten Versuche von Herrn Peters und die vielen sonstigen von anderen Herren angestellten [1]).

Die Herren W. Löb und R. W. Moore [2]) glauben dagegen in ihren Untersuchungen der Reduction des Nitrobenzols nachgewiesen zu haben, dass das Kathodenmaterial weder auf die Art des Productes noch auf die Menge einen erheblicheren Einfluss hat, sondern dass nur das Kathodenpotential entscheidet. Sie geben folgende Zusammenstellung bei einem Kathodenpotential von 1,8 Volt:

Kathodenmaterial	Ausbeute in Procenten des Nitrobenzols	
	Azooxybenzol	Anilin
Platin	58,3	36,9
Kupfer	59,7	33,2
Kupfer + Kupferpulver	40,6	52,6
Zinn	62,6	28,0
Zinnhydroxyd	52,0	41,6
Zink	49,3	40,8
Zinkhydroxyd	59,4	30,1
Blei	60,4	30,0
Bleihydroxyd	64,7	23,4
Nickel	62,1	34,9

[1]) Es sei noch auf die Arbeit der Herren Tafel und Naumann, Zeitschrift f. physik. Chem. 50, 713 (1905) verwiesen. Ferner auf die Abhandlung des Herrn O. Flaschner über die Reduction des Hydroxylamins und der Salpetersäure in den Berichten der Wien. Akad. 116, 105 (1907). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 418 (1904).

Die Fehlerquellen in den Versuchen sollen im Verhältniss zu den Abweichungen der Zahlen in jeder der beiden letzten Spalten von einander sehr erheblich sein, so dass diese Zahlen als Bestätigung der obigen Behauptung, die auch der Theorie entsprechen würde, angesehen werden.

d) Amalgamketten, gemischte Elektroden.

Die Gasketten entsprechen gewissen Amalgamketten, nämlich solchen mit einem Elektrolyt, dessen Salz das in den Elektroden aufgelöste Metall enthält. In den Elektroden ist also das gleiche Metall in verschiedener Concentration gelöst. An der Kathode wird aus dem Elektrolyt in die Elektrode Metall geführt und dort gelöst, an der Anode aus der Elektrode Metall in das Elektrolyt gelöst. In Betracht kommt hiernach die Gleichung 23) auf S. 955. Sind c', c'' die Concentrationen des Metalles in den beiden Elektroden, so hat man für die elektromotorische Kraft

$$1)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\, n' \log \frac{c''}{c'}\,.$$

Die Formel ist nach Herrn Turin[1]) von Herrn G. Meyer[2]) geprüft. Es genügt, eine Reihe mit Zink als gelöstes Metall anzugeben. Das Elektrolyt war demnach $ZnSO_4$:

Temperatur °C.	Verdünnung		Elektromotorische Kraft	
	φ'	φ''	beobachtet	berechnet
11,6	0,003 336	0,000 113	0,0419	0,0416
18,0	0,003 336	0,000 113	0,0424	0,0425
67,5	0,003 336	0,000 113	0,0516	0,0497
0,2	0,002 280	0,000 061	0,0452	0,0426
12,4	0,002 280	0,000 061	0,0474	0,0455
58,2	0,002 280	0,000 061	0,0520	0,0517
60,0	0,002 280	0,000 061	0,0520	0,0519

Zn ist dabei also einatomig, n' damit $= 1/2$ angenommen. Macht man die gleiche Annahme für andere untersuchte Metalle und beachtet, in welcher Weise das elektrochemische Aequivalent mit dem Moleculargewicht zusammenhängt (S. 804), so erhielt der Genannte unter Benutzung der Formel 14), S. 804 zur Berechnung dieses Moleculargewichtes:

		Cd	Pb	Sn	Cu	Na
Moleculargewicht	ber.	108	204	125	63,5	24
	chem.	112	206	119	63	23

Die Formel ist hiernach durch diese Versuche gut bestätigt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 340 (1890); 7, 221 (1891). — [2]) Ibid. 7, 477 (1891).

In gleicher Weise bestätigt ist sie für Zink und Cadmium durch die Versuche der Herren Richards und Lewis [1]. Nur zum Theil günstig sind die Ergebnisse, zu denen Herr Cady [2] gelangt ist. Es zeigte sich freilich, dass die Kraft von der Concentration der Lösung und von ihrem Anion unabhängig ist, ebenso vom Lösungsmittel. Die quantitative Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung lässt jedoch viel zu wünschen übrig:

Temp. °C.	Metall	Lösungsmittel	Concentration der Lösung	c''	c'	P	
						beob.	ber.
17	Zn	Wasser	100 $ZnSO_4$	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
17	"	"	10	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
17	"	Alkohol	10	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
17	"	"	120	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
18	"	Pyridin	50	1,138	0,0977	0,0291	0,0310
20	Ca	"	gesät. CaJ_2	0,11	0,0546	0,0188	0,0088
20	"	"	" "	0,11	0,0546	0,0182	0,0088
20	"	Alkohol	" $CaCl_2$	0,11	0,0546	0,0191	0,0088

Ca müsste hiernach im Amalgam ein halb so grosses Moleculargewicht haben, wie ihm chemisch zukommt, oder es müsste im Amalgam einwerthig sein.

Wenn im Amalgamelement das Elektrolyt nicht das Salz des aufgelösten Metalles enthält, sondern ein Quecksilbersalz und zugleich das Metall sich in dem Elektrolyt nicht löst, so kann der Vorgang darin bestehen, dass an der einen Elektrode Quecksilber aus dem Elektrolyt abgeschieden, an der anderen Elektrode Quecksilber in das Elektrolyt gelöst wird. Die Verhältnisse sind anscheinend die gleichen wie früher, nur dass der amalgamirende Stoff, Quecksilber, an Stelle des amalgamirten Stoffes, des Metalles, tritt. Ein interessanter Grenzfall ist, wenn die Elektroden überhaupt kein Metall enthalten, sondern von Elektrolyten mit verschiedenen Concentrationen des Quecksilbersalzes umspült sind. Wir können dann die Concentration der Quecksilberionen in den Elektrolyten an Stelle der Quecksilberconcentration der Elektroden setzen; wir haben es mit einem Concentrationselement zu thun. Ein Beispiel dafür haben wir bereits kennen gelernt (S. 916) und es konnte an diesem Beispiel dargethan werden, dass die Werthigkeit des Mercuroions in der That gleich Eins ist.

Elemente mit Amalgamelektroden sind schon solche mit **gemischten Elektroden**. Wir haben jedoch die Formeln immer nur auf ein Metall basiren können, weil es sich hier um zwei scharf getrennte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 1 (1898). — [2]) Journ. of phys. chem. **2**, 551 (1899).



Klassen handelte, je nachdem das Elektrolyt das Quecksilber oder das Metall im Salz enthielt. Den Amalgamelektroden sind die legirten Elektroden an die Seite zu stellen. Herr Ostwald hat hier folgende Angaben klassificirend gemacht.

1. Die Metalle bilden ein Gemenge, aus dem sich jedes von ihnen rein ausscheiden kann, wie in den Amalgamen. Das Potential gegen ein Elektrolyt ist dann dasjenige des unedleren Metalles, desjenigen, das sich im Elektrolyt unter dem Einfluss der Anionen lösen kann. Die beiden schon behandelten Arten von Amalgamketten haben Beispiele dafür geliefert, in der einen Art war es das legirte Metall, in der anderen das legirende Quecksilber, welches sich im Elektrolyt löste. Und dementsprechend war für das Potential die Concentration einmal des Metalles, das andere Mal des Quecksilbers entscheidend (wenngleich freilich für das letztere experimentelle Bestätigungen nur im Grenzfalle, dass nur reines Quecksilber die Elektrode bildet, vorhanden sind).

2. Die Metalle lösen sich beschränkt zu einem homogenen Gebilde, das zwei Phasen darstellt. In diesem Falle kann das Potential der Legirung auf langer Strecke der Concentration von dieser unabhängig sein, und es ist geringer als das Potential des im Elektrolyt löslicheren Metalles.

Herr Herschkowitsch[1]) hat eine Menge Beispiele für ein derartiges Verhalten beigebracht. Ich führe einige an. Das Metall des Salzes der Elektrolyte war stets das im Folgenden bei der Legirung zuerst genannte. Die meisten Elektrolyte waren Sulfate, einige Chlorüre. Die Sulfate waren Normallösungen, die Chlorüre gesättigte. $\overline{N}$ bedeutet die procentische Molekelnzahl des in der Legirung zuerst genannten (unedleren) Metalles:

Cadmium-Wismuth:	P	gegen	Cadmium	constant	von	$\overline{N} = 81$	bis 1
Cadmium-Zinn:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 89$	„ 9
Cadmium-Blei:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 81$	„ 9
Zink-Zinn:	P	„	Zink	„	„	$\overline{N} = 94$	„ 7
Zink-Antimon:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 88$	„ 57
Zink-Kupfer:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 90$	„ 69
Zink-Silber:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 89$	„ 85
Kupfer-Silber:	P	„	Kupfer	„	„	$\overline{N} = 95$	„ 83
Zinn-Kupfer:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 81$	„ 30
Zinn-Silber:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 75$	„ 33

In den beiden letzten Fällen war Zinnchlorür das Elektrolyt. An der unteren Grenze ändert sich das Potential so rasch, dass es fast springend erscheint, und dann geht es zuletzt in das Potential des edleren Metalles gegen die Bezugselektrode über. In einzelnen Fällen freilich

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 123 (1898).

geschieht der Uebergang auch allmählich, so bei Kupfer-Silberlegirungen. Es mögen drei Zahlenbeispiele folgen, eines für Constanz, eines für plötzlichen Uebergang, eines für allmählichen:

Cadmium-Wismuth		Zink-Silber		Kupfer-Silber	
$\bar{N}$	$10^3 P$	$\bar{N}$	$10^3 P$	$\bar{N}$	$10^3 P$
61,1	0,0	89,0	18	94,9	11
64,5	— 0,2	86,3	22	91,3	12
38,2	0,0	85,4	26	83,2	13
17,1	— 0,4	82,6	82	57,5	13
9,5	— 0,6	80,9	198	31,3	18
4,5	— 0,4	77,1	642	23,1	27
1,1	+ 0,8	68,4	776	16,5	30
		62,9	800	6,6	37
		57,9	920	1,7	70
		41,5	886		
		0	1000		

Nur auf den Gang der Zahlen kommt es an, die absoluten Werthe sind sehr unsicher.

3. Die Metalle lösen sich gegenseitig unbeschränkt. Es lässt sich dann nichts über das Potential voraussagen, dieses ändert sich continuirlich mit der Zusammensetzung der Legirung.

4. Die Metalle bilden gemischt neue Verbindungen. Dann hängt alles von der Art der Verbindungen, ihrer Entstehung und der Concentration, in der sie vertreten sind, ab.

Hieran seien die Entwickelungen des Herrn Nernst[1]) geknüpft. Es wird eine Elektrode aus zwei Metallen gemischt und ein Elektrolyt aus zwei Salzen mit gleichem Anion und mit Kationen, die die Metalle der Elektrode sind, vorausgesetzt.

Wir unterscheiden die auf die einzelnen Componenten sich beziehenden Grössen durch 1 und 2 und haben dann, wenn $c_1^{(0)}$, $c_2^{(0)}$ diejenige Concentration der betreffenden Metallionen im Elektrolytgemisch darstellen, für welche eine Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Elektrolyt nicht besteht, da es sich um das Potential eines gemischten Elektrolyts handelt, nach der allgemeinen Formel unter 24), S. 909, für das Potential des Elektrolyts gegen die betreffende Elektrode

$$2_1) \qquad P = \overline{R}\vartheta \left(N_1 \log \frac{c_1^{(0)}}{c_1} + N_2 \log \frac{c_2^{(0)}}{c_2}\right),$$

oder auch zu Folge Gleichung 26) auf S. 909

$$2_2) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \left(\frac{\nu_1}{\varepsilon_1} \log \frac{c_1^{(0)}}{c_1} + \frac{(1-\nu_1)}{\varepsilon_2} \log \frac{c_2^{(0)}}{c_2}\right).$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 539 (1897).

Diese Gleichung entspricht einer von Herrn Nernst aufgestellten, auf die wir später zurückkommen werden.

Das Elektrolyt scheidet an einer Elektrode Metalle im Gemisch aus und löst an der anderen Elektrode Metalle. Solange dieses nun in unbestimmten Verhältnissen zwischen den Metallen geschieht, kann von einem eindeutigen Potentialwerth nicht gesprochen werden. Erst wenn sowohl bei der Ausscheidung wie bei der Ablagerung feste Verhältnisse erreicht sind, haben wir auch eindeutige Potentialwerthe. Diese Verhältnisse müssen auch fortdauern, wenn kein Strom besteht, sie stellen dann einen Gleichgewichtszustand zwischen dem gemischten Elektrolyt und den beiden Metallen dar. Die Bedingung aber ist nach den Lehren der Dissociationstheorie

$$3_1)\qquad \left(\frac{c_1^{(0)}}{c_1}\right)^{\frac{1}{\varepsilon_1}} = \left(\frac{c_2^{(0)}}{c_2}\right)^{\frac{1}{\varepsilon_2}}.$$

Fliesst ein Strom, so braucht diese Bedingung freilich nicht erfüllt zu sein. Allein wenn wir so schwache Ströme nehmen, dass alle Aenderungen im Elektrolyt und an den Elektroden durch Gleichgewichtszustände gehen, dürfen wir sie bestehen lassen. Alsdann verwandelt sich die Gleichung 2_2) in

$$4)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_1 e} \log \frac{c_1^{(0)}}{c_1} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_2 e} \log \frac{c_2^{(0)}}{c_2},$$

welche Formel gleichfalls von Herrn Nernst herrührt. Nun sind die beiden Grössen rechter Hand die Potentiale der einzelnen Metalle als Elektroden gegen das Elektrolyt mit dem entsprechenden Salz in der thatsächlichen Concentration. Nennen wir diese Potentiale P', P'', so wäre hiernach

$$5)\qquad P = P' = P''.$$

Diese Gleichung nun gilt allgemein für eine beliebig gemischte Elektrode in einem entsprechend gemischten Elektrolyt. Man hat

$$6)\quad P = P' = P'' = P''' = \cdots = +\frac{1}{\varkappa}(P' + P'' + P'' + \cdots + P^{(\varkappa)}).$$

Also ist das Potential einer gemischten Elektrode, deren Metalle keine Wirkungen auf einander ausüben, gleich dem Potential jedes ihrer Metalle gegen das Elektrolyt, dieses in der bestehenden Concentration des das Metall enthaltenden Salzes, und auch gleich dem Durchschnitt der Potentiale aller Metalle gegen das Elektrolyt.

Aus der Gleichung unter 3_1) ergiebt sich

$$3_2)\qquad \frac{c_2^{\frac{1}{\varepsilon_2}}}{c_1^{\frac{1}{\varepsilon_1}}} = \frac{c_2^{(0)\frac{1}{\varepsilon_2}}}{c_1^{(0)\frac{1}{\varepsilon_1}}}.$$

Für gleichwerthige Metalle folgt hieraus

7)
$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_2^{(0)}}{c_1^{(0)}}.$$

Sind die beiden Metalle, welche die Elektrode zusammensetzen, unabhängig von einander, so dass sie mehr eine Art Gemenge bilden, wie in dem Fall unter 1) der Ostwald'schen Eintheilung, so wird die Grösse rechter Hand in 3_2) oder 4) eine von der Zusammensetzung dieser Elektrode unabhängige Grösse darstellen. Trifft das jedoch nicht zu, wie in den Fällen unter 2) und 3) jener Eintheilung, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit jedes der $c^{(0)}$ proportional der Concentration des betreffenden Metalles in der Elektrode ansetzen. Sind diese Concentrationen c_1', c_2', so wäre also

8)
$$c_1^{(0)} = k_1 c_1', \quad c_2^{(0)} = k_2 c_2'$$

und

9)
$$\frac{c_1^{\frac{1}{\varepsilon_1}}}{c_2^{\frac{1}{\varepsilon_2}}} = \frac{c_1'^{\frac{1}{\varepsilon_1}}}{c_2'^{\frac{1}{\varepsilon_2}}} \frac{k_1^{\frac{1}{\varepsilon_1}}}{k_2^{\frac{1}{\varepsilon_2}}},$$

und für gleichwerthige Metalle

10)
$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{c_1'}{c_2'} = k c',$$

falls c' die Concentration eines der Elektrodenmetalle im Verhältniss zum anderen bedeutet. Statt der Concentrationen der Metallionen kann man bei hinreichender Verdünnung auch die der Salze in der Lösung annehmen. Mit dieser letzteren Annahme hat Herr Ogg [1]) die Formel 10) geprüft. Das Elektrolyt war eine Mischung von Silberchlorid und Quecksilberchlorid in Lösung bei 82° C., die Elektrode also ein Silberamalgam. Es fand sich:

c_{AgCl}	c_{HgCl}	c'_{Ag}	$k = \frac{c_{AgCl}}{c_{HgCl}\, c'_{Ag}}$
0,0259	2,4288	0,0067	1,59
0,0577	2,3505	0,0091	2,69
0,0871	2,2767	0,0133	2,87
0,1171	2,1999	0,0162	3,28
0,1443	2,1207	0,0227	2,99
0,1720	2,0606	0,0281	2,97
0,1999	1,9874	0,0333	3,01
0,2298	1,9123	0,0370	3,24
0,2587	1,8390	0,0415	3,39
0,2851	1,7797	0,0479	3,31

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 536 (1897).

trode in diesem Bereiche eine Mischung von zwei unabhängigen Phasen bilden, als welche angenommen werden 10 Proc. Pb + 90 Proc. Bi und 90 Proc. Pb + 10 Proc. Bi. Darauf soll die Elektrode wieder nur eine Phase geben, „offenbar eine homogene Auflösung der wismuthreichen Legirung in Wismuth". Vielleicht aber gewinnen bei dieser geringen Concentrirung des Bleies die Wismuthionen mehr und mehr an Bedeutung. Diese letztere Auseinandersetzung greift schon in das Gebiet der Elektroden ein, deren Metalle Verbindungen bilden.

Betrachtungen dieser Art sind von Herrn Reinders [1]) angestellt. Wie ausserordentlich unsicher sie sind, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Wenden wir noch die Gleichung 28), S. 909 in Verbindung mit Gleichung 4) an, so ergiebt sich für unseren Fall

$$11) \qquad \nu_1 = \frac{c_1^{(0)}}{c_1^{(0)} + c_2^{(0)}}, \quad \nu_2 = \frac{c_2^{(0)}}{c_1^{(0)} + c_2^{(0)}},$$

Gleichungen, die wiederum Herr Nernst zuerst aufgestellt hat. Hiernach haben wir auch

$$12) \qquad \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{c_1^{(0)}}{c_2^{(0)}}.$$

Da die abgeschiedenen Metallmengen proportional sind den mitgeführten Elektricitätsmengen, so hängt das Verhältniss dieser abgeschiedenen Mengen ab von dem Verhältniss der Grenzconcentrationen, d. h. derjenigen Concentrationen der Ionen, bei denen sie gegen das entsprechende Metall der Elektrode eine Spannung nicht mehr aufweisen. Daraus folgt, dass eine Scheidung zweier Metalle auf elektrolytischem Wege um so weniger angängig ist, je näher die Grenzconcentrationen der Metalle einander stehen, und um so leichter, je mehr diese Concentrationen von einander abweichen. Diese Concentrationen hängen von den Eigenschaften des Elektrolyts ab, und wir werden später sehen, welche besondere physikalische Bedeutung Herr Nernst ihnen zugeschrieben und wahrscheinlich gemacht hat. Praktisch ist die Untersuchung der Verhältnisse bei gemischten Elektrolyten und gemischten Elektroden von der höchsten Wichtigkeit. Theoretisch kennt man zwar die schon gegebenen allgemeinen Gleichungen, aber die einzelnen Fälle sind noch kaum zu verfolgen. Doch werden wir noch ein weiteres, von Herrn Sammet sehr gut durchgearbeitetes Beispiel kennen lernen (S. 1005).

e) Elektrolytische Thermoketten.

Wir haben bis jetzt nur von den Concentrationen als den Veränderlichen gesprochen, nicht von Druck und Temperatur. Wir nehmen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 225 (1903).



nunmehr an, dass die Concentrationen constant bleiben, die Temperatur aber variiren soll. Damit gewinnen wir Verhältnisse, wie sie bei den Thermoketten walten. Vom Thomsoneffekt sehen wir ab; es kommen nur Temperaturdifferenzen an den Berührungsflächen in Frage. Da wir für irgend eine umkehrbare Grenzfläche (Elektrode) als elektromotorische Kraft setzen können

$$1) \qquad P = A + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log K,$$

woselbst A nur von Temperatur und Druck, K nur von Concentrationen abhängig ist, so haben wir für zwei Grenzflächen 1 und 2 mit verschiedenen Temperaturen ϑ', ϑ als Potentialdifferenz

$$2) \qquad P' - P = A' - A + \frac{\overline{R}}{\varepsilon e}(\vartheta' \log K' - \vartheta \log K).$$

Wir nehmen an, dass es sich nur um ein und dasselbe Elektrolyt handelt, so dass das Element aus zwei gleichen Elektroden und einem Elektrolyt besteht, dann ist $K' = K$ und

$$3_1) \qquad P' - P = A' - A + \frac{\overline{R}}{\varepsilon e}(\vartheta' - \vartheta) \log K.$$

Das ist also die Gleichung für den einfachsten Fall eines elektrolytischen Thermoelementes. Da die Grösse $A' - A$ kaum je bekannt ist, schalten wir zu diesem Element entgegengesetzt ein zweites mit anderen Concentrationen, aber gleichem Elektrolyt und gleichen Elektroden. Wir haben dann für die Combination

$$4) \qquad (P' - P)_2 - (P' - P)_1 = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e}(\vartheta' - \vartheta) \log \frac{K_2}{K_1}.$$

Im einfachsten Falle eines binären Elektrolyts kann man K_1 und K_2 in gleicher Weise proportional setzen der Concentration des Elektrolyts. Ist diese (c_1) und (c_2), so hat man also

$$5) \qquad (P' - P)_2 - (P' - P)_1 = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e}(\vartheta' - \vartheta) \log \frac{(c_2)}{(c_1)}.$$

Herr Nernst[1]), von dem diese Formel herrührt, hat sie auch selbst eingehend geprüft. Setzen wir

$$6) \qquad \frac{E_2 - E_1}{(\vartheta' - \vartheta) \log \frac{(c_2)}{(c_1)}} = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} = C; \quad E_2 = (P' - P)_2, \; E_1 = (P' - P)_1,$$

so muss die Grösse C sowohl von $\vartheta' - \vartheta$ als von $\frac{(c_2)}{(c_1)}$ unabhängig sein. Folgende Zusammenstellung enthält seine Ermittelungen für drei Elek-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 169 (1889).

trolyte und polarisationsfreie Elektroden. Das Schema der Ketten war z. B. für HCl als Elektrolyt

$$\mathrm{Hg} \underset{\vartheta}{|} \mathrm{Hg_2Cl_2} \underset{\vartheta}{|} \mathrm{HCl} \underset{\vartheta'}{|} \mathrm{Hg_2Cl_2} \underset{\vartheta'}{|} \mathrm{Hg} \underset{\vartheta'}{|} \mathrm{Hg_2Cl_2} \underset{\vartheta'}{|} \mathrm{HCl} \underset{\vartheta}{|} \mathrm{Hg_2Cl_2} \underset{\vartheta}{|} \mathrm{Hg}.$$

Elektrolyt: Chlorwasserstoff Elektroden: $Hg \mid Hg_2Cl_2$						
(c_1)	(c_2)	τ'	τ	$-E_1$	$-E_2$	C
0,2	0,1	30	0	104	132	1,30
0,2	0,01	22	8	50	85	0,83
0,1	0,01	30	0	132	179	0,69
0,1	0,01	24	5	82	115	0,76
						0,90

Elektrolyt: Natron Elektroden: $Hg \mid HgO$						
(c_1)	(c_2)	τ'	τ	$-E_1$	$-E_2$	C
0,24	0,06	37	0	154	192	0,91
0,24	0,015	22	5	72	99	0,58
0,06	0,015	37	0	192	223	0,60
						0,70

Elektrolyt: Chlorlithium Elektroden: $Hg \mid Hg_2Cl_2$						
(c_1)	(c_2)	τ'	τ	$-E_1$	$-E_2$	C
0,1	0,01	30	0	195	254	0,8[illegible]
0,1	0,01	22	8	94	126	0,9[illegible]
						0,9[illegible]

Der Strom floss in den Elementen stets von der kälteren zur wärmeren Seite.

Die E sind in Millivolt gegeben, die Zahlen für C mit 10^4 multiplicirt. Letztere Zahlen weichen in jedem Elektrolyt in der That nicht viel von einander ab und sie stimmen auch für die verschiedenen Elektrolyte ganz gut. Das Gesammtmittel beträgt $0{,}84 \times 10^{-4}$. Theoretisch sollte sie sein $0{,}87 \times 10^{-4}$. Also Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist auch absolut vorhanden.

Für jedes der Theilelemente hat man statt der Gleichung 3_1) auch

$$3_2) \qquad E = P' - P = A' - A + \frac{R}{\varepsilon e} (\vartheta' - \vartheta) \log (c).$$

Da die E negativ sind, muss $A' - A$ ebenfalls negativ sein, also muss mit wachsendem (c) jedes der E absolut abnehmen. Das trifft nach der obigen Zusammenstellung zu, denn indem $(c_1) > (c_2)$ ist, findet sich immer absolut $E_1 < E_2$.

Ebenso ist für das gleiche Temperaturintervall dasjenige E_1 und E_2 das absolut kleinere, dem das grössere (c) zugehört.

Die Formeln 5) und 6) sowie die Versuche beziehen sich, wie man sieht, auf reversible Anion-Thermoelemente. Für Kation-Thermoelemente gelten die gleichen Formeln nur mit entgegengesetztem Zeichen des Temperaturgliedes. Also wird

$$7) \qquad P' - P = A' - A - \frac{\overline{R} (\vartheta' - \vartheta)}{\varepsilon e} \log (c),$$

$$8) \qquad E_2 - E_1 = - \frac{\overline{R} (\vartheta' - \vartheta)}{\varepsilon e} \log \frac{(c_2)}{(c_1)}.$$

Ist auch hier $A' - A$ negativ, so sollte $P' - P$ mit wachsendem (c) absolut wachsen. Ist jedoch $A' - A$ positiv, so muss $P' - P$ mit

wachsendem (c) absolut abnehmen. Eine umfangreiche Reihe von Messungen hat Herr Hagenbach[1]) ausgeführt. Ich kann aus seinen Angaben nicht ersehen, in welchem Sinne die elektromotorischen Kräfte gerechnet sind. Entsprach der Sinn dem von Herrn Nernst gewählten, so muss das Zeichen der von ihm mitgetheilten Zahlen das gleiche sein wie bei dem Genannten, welches hier mit Herrn Jahn als negativ angenommen ist. Also wird die erste Alternative zutreffen. In allen Fällen nun sinkt in der That die elektromotorische Kraft mit fallender Concentration, steigender Verdünnung. Allein in einigen Fällen beginnt sie, wenn die Verdünnung eine gewisse Höhe überschritten hat, wieder zu steigen. Diese Umkehrverdünnung liegt bei etwa $10^{-3} \varphi = 5000$, und da das Wiederansteigen bei solchen Elektrolyten gerade festgestellt ist, für welche Beobachtungen noch oberhalb dieser Verdünnung vorhanden sind, kann mit Bezug auf die anderen Elektrolyte nicht behauptet werden, dass bei ihnen ein Wiederansteigen nicht vorhanden sei. Hier liegt dann freilich eine Schwierigkeit in der Theorie vor. Auch quantitativ entsprechen Herrn Hagenbach's Versuche der Theorie nicht. Da in seinen Versuchen $log \frac{(c_2)}{(c_1)}$ und ebenso $\vartheta' - \vartheta$ immer einen und denselben Werth hatten (nämlich für $CdSO_4$ war $log \frac{(c_2)}{(c_1)} = log\ 2$, für alle anderen Elektrolyte $= log\ 10$, und $\vartheta' - \vartheta$ war immer 70°), so sollten die Differenzen auf einander folgender von ihm beobachteter Potentiale für jedes Elektrolyt einander gleich sein. Das trifft aber keineswegs zu. Ich lasse diese Differenzen folgen, und zwar in 10^4 Volt.

$CdSO_4$
+62, —57, —39, —94, —94, —56, —99, —121, —72, —133, —127, —256

$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2
—61, —241, —207	—187, —478, —277, —343	—161, —1001, +47, +106

$Cd(NO_3)_2$	$PbCl_2$	$Pb(NO_3)_2$
—280, —924 ?, +334	—49, —866	—87, —718

Diese Ergebnisse sind also für die Theorie nicht günstig (vergl. weiter S. 1000).

Ich schliesse noch diesen einfacheren Ermittelungen eine Reihe weiterer an.

Bei den Untersuchungen des Herrn Gockel[2]) waren die Elemente nach dem Schema des Herrn Nernst zusammengesetzt, nämlich:

Hg | festes Hg-Salz | Elektrolyt | festes Hg-Salz | Hg
kalt erwärmt

Die Elektroden waren unpolarisirbar, die Temperaturen gingen nur bis 35° C., so dass die thermoelektrischen Kräfte lediglich als der Tem-

[1]) Wiedem. Ann. 58, 20 (1896). — [2]) Ibid. 50, 696 (1893).

peraturdifferenz zwischen der erwämten und kalten Contactstelle des Elektrolyts proportional angesehen werden konnten. Die Concentration des Elektrolyts wurde in Grammolekeln im Liter Lösung gemessen, also in $10^3\,\eta$ nach unseren Bezeichnungen. Die Lösungen selbst wurden bei 18° C. hergestellt. Die Werthe $P' - P$ werden sich gleichfalls auf diese Temperatur beziehen. Ich lasse einige Zahlen folgen. Die thermoelektrischen Kräfte sind in Volt ausgedrückt. Die Leitungen waren Platindrähte. Ihre thermoelektrische Differenz gegen das Quecksilber wurde als zu geringfügig vernachlässigt. In allen Fällen ging der Strom aussen von der erwärmten Stelle zur kalten, es ist deshalb von der Angabe eines Zeichens für $P' - P$ abgesehen. Alles andere muss einzeln angegeben werden. Die Lösungen waren wie immer wässerige. (Vergleiche die Tabellen auf S. 997.)

Man sieht, dass die weniger dissociirbaren Sulfate erheblich geringere thermoelektrische Kräfte aufweisen als die anderen Elektrolyte. Da nun mit der Verdünnung im Allgemeinen auch die Dissociation zunimmt, so würde man von vornherein erwarten, dass bei einem und demselben Elektrolyt die thermoelektrische Kraft mit fallender Concentration anwächst. Das trifft auch, wie die obigen Zahlen lehren, in der Regel zu. Doch sind nicht wenige Beispiele dafür vorhanden, dass die Kraft zuerst abnimmt, um dann freilich wieder zu steigen. Dass diese Kraft mit wachsender Verdünnung ständig sinkt, lässt sich in keinem Falle mit einiger Wahrscheinlichkeit entnehmen. Da mit der Dissociation auch die Leitfähigkeit in der Regel wächst, wird man auch sagen können, dass die thermoelektrische Kraft von Elektrolyt zu Elektrolyt und innerhalb eines Elektrolyts im Allgemeinen mit der Leitfähigkeit steigt. Dieses wird durch bald zu erwähnende Versuche des Herrn Ebeling bestätigt.

Herr Gockel macht noch darauf aufmerksam, dass bei gleicher Concentration die thermoelektrische Kraft für analoge Elektrolyte fast gleiche Grösse aufweist. So beträgt sie für die Chloride KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $LiCl$ bei $10^3\eta = 0{,}1$ zwischen 623 und 700, für die $^1/_2\,CaCl_2$, $^1/_2\,SrCl_2$, $^1/_2\,BaCl_2$, $^1/_2\,CuCl_2$, $^1/_2\,CdCl_2$ bei $10^3\eta = 0{,}2$ zwischen 625 und 789, für die Sulfate bei $10^3\eta = 0{,}2$ zwischen 323 und 387, eine Gesetzmässigkeit, die abermals diese Kräfte mit den Leitfähigkeiten in Beziehung bringt.

Der Genannte hat auch Elemente untersucht mit Silber und Silbersalzen an Stelle von Quecksilber und Quecksilbersalzen als Elektroden. Die Ergebnisse stimmen mit den obigen sogar quantitativ überein.

Nun die Bestimmungen des Herrn Ebeling[1]). Die eine Contactstelle befand sich stets auf 0° C., die zweite auf 20°, oder 35°, oder 47° C.

[1]) Wiedem. Ann. 30, 530 (1887).



a) Depolarisator Hg_2Cl_2.

KCl		NaCl		NH_4Cl		LiCl		$\frac{1}{2} CaCl_2$		$\frac{1}{2} ZnCl_2$		$\frac{1}{2} CdCl_2$		HCl	
$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$
3	391	4,4	180	4	527	0,1	660[1]	7,0	312	7,0	739	2,7	681	6,6	257
1	600	2,0	212	2	490	0,01	875[1]	6,0	336	5,5	833	1,4	702	5,4	244
0,5	717	0,1	670	1	539			5,2	458	3,5	676	0,5	721	3,4	181
0,2	680	0,1	400[1]	0,5	546			2,0	551	2,0	438	0,25	789	1,2	239
0,1	700[1]			0,1	623			0,2	625	1,0	675			0,5	318
										0,2	779			0,2	351[1]
														0,1	416
														0,01	603[1]

b) Depolarisator Hg_2Br_2.

KBr		NaBr		NH_4Br	
$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$
1	856	1	855	1	925
0,5	890	0,5	882	0,5	966
0,1	1073	0,1	944	0,1	1022

c) Depolarisator Hg_2SO_4.

$\frac{1}{2} Na_2SO_4$		$\frac{1}{2} (NH_4)_2SO_4$		$\frac{1}{2} MgSO_4$		$\frac{1}{2} ZnSO_4$		$\frac{1}{2} CdSO_4$		$\frac{1}{2} CuSO_4$		$\frac{1}{2} H_2SO_4$	
$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$	$10^3 \eta$	$10^6 E$
gesättigt	231	0,2	339	gesättigt	288	gesättigt	zu schwach	5,0	443	gesättigt	193	1	339
0,3	347	0,1	373	1,0	310	4	262	3,0	345	1	309	0,2	326
				0,2	323	2	240	2,0	322	0,2	352		
						1	235	1,0	348				
						0,2	356	0,2	387				

[1]) Nach Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 169 (1889).

Es zeigte sich zunächst, dass die thermoelektrische Kraft, wie bei Metallen, nicht immer der Temperaturdifferenz der Contactstellen proportional sich verhielt (Bd. 3, 1, S. 354 ff.). Zwar wuchs sie stets mit steigender Temperaturdifferenz, jedoch rascher als diese Differenz anstieg. So war sie für amalgamirtes Zink, Zn (*a*) in Berührung mit Zinknitrat, in einer Concentration von 5,6 Gewichtsprocent bei 20° Temperaturdifferenz 0,023 564 und bei 35° schon 0,060 258 in Einheiten der Kraft eines Calomelelements, und ähnlich verhielt sie sich in vielen anderen Fällen.

Mit der Concentration der Lösung stieg die Kraft bald an, bald nahm sie ab. Folgende Tabelle für $E_{20^\circ\mathrm{C.}}$ zeigt diesen Gang. Um die Zahlen auf Volt zu beziehen, hat man sie mit $1{,}0542 \frac{\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{g}^{1/2}}{\mathrm{sec}^2}$ zu multipliciren, welche die elektromotorische Kraft des zur Vergleichung benutzten Calomelelements sein soll. Sie sind dann noch mit 10^{-5} zu multipliciren. Der Strom geht im Element von der kalten Elektrode zur warmen.

Gewichts-procente *P* der Lösung	*E* bei 20° C.				
	$Cu \mid CuSO_4$	$Zn(a) \mid ZnSO_4$	$Cu \mid Cu(NO_3)_2$	$Zn(a) \mid Zn(NO_3)_2$	$Zn(a) \mid ZnCl_2$
5	—	1465	1130	2238	1129
10	1100	1495	1137	2438	1029
15	1360	1514	1109	1732	951
20	1530	1517	1209	1629	971
25	—	1484	1219	2027	995
30	—	1466	1163	1710	1018
35	—	—	1094	1474	1045
40	—	—	—	—	1064
45	—	—	—	—	1086
50	—	—	—	—	1066
55	—	—	—	—	1001
60	—	—	—	—	813
69	—	—	—	—	368

Man sieht aus diesen Zahlen, dass sich nicht viel über den Einfluss der Concentration voraussagen lässt. Die vollständigste Reihe von Bestimmungen ergiebt, dass die thermoelektrische Kraft mit steigendem Salzgehalt erst fällt, dann steigt, dann wieder fällt. Herr Ebeling macht aber darauf aufmerksam, dass die Maxima der thermoelektrischen Kraft fast für die gleichen Concentrationen auftreten, auf welche Maxima der Leitfähigkeit fallen. Da übrigens die Versuche des Genannten ziemlich exact zu sein scheinen, sei noch die folgende Tabelle für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur-

differenz mitgetheilt, aus der sich also diese Kraft für je 1° C. solcher Temperaturdifferenz ableiten lässt [1]).

Cu | $CuSO_4$			Zn (a) | $ZnSO_4$			
P	E_{20}	E_{35}	P	E_{20}	E_{35}	E_{47}
6,08	1402	2509	2,92	1451	2671	—
9,65	1077	2254	5,47	1475	2710	—
12,08	1116	2162	10,25	1495	2706	—
16,49	1472	2908	12,23	1509	2732	—
			13,85	1511	2736	—
			20,70	1511	2710	—
			25,97	1479	2702	—
			33,27	1447	2591	3518

Zn (a) | $ZnCl_2$			Cu | $Cu(NO_3)_2$			Zn (a) | $Zn(NO_3)_2$		
P	E_{20}	E_{35}	P	E_{20}	E_{35}	P	E_{20}	E_{35}
34	1041	1863	2,8	1131	2237	5,6	2356	6026
48,4	1097	1907	8,5	1162	2107	8,5	2980?	5242
54,2	1004	1743	28,6	1182	2195	15,1	1729	3329
			35	1094	2028	28	1804	3273

Die schon erwähnten Versuche des Herrn A. Hagenbach [2]) stehen mit den oben besprochenen darin in Einklang, dass auch nach ihnen die Kraft rascher anwächst als die Temperaturdifferenz der Berührungsstellen und dass sie von der Concentration abhängig ist. Bei Combinationen mit Elektroden aus dem Metall des Salzes zeigte sich jedoch, dass die Kraft wenigstens bei höheren Temperaturen der wärmeren Berührungsstelle mit wachsender Concentration stetig fiel, also kein Maximum aufwies. Bei niedrigen Temperaturen war ein solches Maximum mitunter angedeutet. Die Temperatur der kalten Berührungsstelle betrug dabei zwischen 8 und 33°, die der warmen bis zu 80°. Ein Maximum fand sich noch bis zu etwa 30°, darüber hinaus nicht mehr mit Sicherheit. Im Uebrigen war die Abhängigkeit von der Concentration sehr bedeutend. So fiel bei Zn(a) | $ZnCl_2$ | Zn(a) die Kraft bei 80° C. der erwärmten Berührungsfläche von 0,0480 Volt bei $10^3 \eta = 0{,}0895$ auf 0,0164 Volt bei $10^3 \eta = 14{,}5$, also auf den dritten Theil des Werthes. Selbst bei 25° C. ging der Abfall insgesammt doch bis auf die Hälfte (von 0,0022 auf 0,0012). Der Genannte hat auch die Combinationen mit Elektroden untersucht, die nicht aus dem Metall des Salzes bestanden, nämlich mit Platinelektroden. Die Salze waren Sulfate ($ZnSO_4$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, K_2SO_4) und Chloride ($CuCl_2$, $CdCl_2$). Auch

[1]) Vergl. auch Brander, Wiedem. Ann. 37, 457 (1889). — [2]) Wiedem. Ann. 53, 447 (1894).

hier fand sich starke Abhängigkeit von der Concentration der Lösung, die aber nicht so einfach war, wie bei den Combinationen mit Elektroden aus dem Metall des Salzes. Es zeigten sich deutlich Maxima und Minima der Kraft. Ja letztere wechselte auch nach Temperatur und Concentration ihr Zeichen. Es genügt, ein Beispiel anzuführen für $Pt | ZnSO_4 | Pt$. Die Temperatur der kalten Berührungsstelle war 15°. Die Zahlen sind Volt, dividirt durch 1,060. Positive Zahlen bedeuten, dass der Thermostrom innen von der kalten Elektrode zur warmen, aussen umgekehrt, von der warmen Elektrode zur kalten geht.

Temperatur der warmen Berührungsstelle	$10^3\,\eta$					
	0,186	0,607	1,07	1,73	4,53	7,87
	$10^4\,E$					
25° C.	— 1	+ 11	+ 14	+ 11	+ 6	+ 5
30	— 3	+ 20	+ 26	+ 22	+ 7	+ 7
35	— 7	+ 26	+ 32	+ 29	+ 15	+ 7
40	— 19	+ 29	+ 37	+ 32	+ 17	+ 6
45	— 40	+ 25	+ 36	+ 30	+ 15	+ 2
50	— 64	+ 18	+ 27	+ 28	+ 10	— 6
55	— 93	— 1	+ 16	+ 16	+ 1	— 18
60	— 127	— 11	— 1	0	— 6	— 28
65	— 166	— 40	— 21	— 17	— 16	— 41
70	— 209	— 60	— 40	— 39	— 35	— 60
75	— 280	— 103	— 75	— 67	— 57	— 79
80	— 351	— 157	— 112	— 107	— 78	— 101

Umkehrung der Kraftrichtung mit steigender Temperatur findet bekanntlich auch bei der thermoelektrischen Kraft zwischen Metallen statt (Bd. 3, 1, S. 355 ff.).

Obwohl die mitgetheilten Ergebnisse nicht sehr zu Gunsten der Nernst'schen Theorie sprechen, darf man sie doch keineswegs zu Ungunsten, wenigstens nicht ihrer Grundlagen, deuten, denn die praktisch angewendeten Formeln beruhen auf einer grossen Zahl von Vernachlässigungen, über deren Zulässigkeit oder Nichtzulässigkeit sich kaum in einem Falle eine bestimmte Ansicht äussern lässt.

Das betraf alles die thermoelektrischen Kräfte zwischen Elektrolyten und Metallen.

Schaltet man ein Elektrolyt zwischen zwei gleiche Lösungen eines anderen ihm gleichwerthigen Elektrolyts ein und hält die beiden Berührungsflächen auf verschiedene Temperaturen ϑ' und ϑ, so gilt nach Gleichung 30) auf S. 928:

$$9.)\quad E = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e}\left(\vartheta' \frac{l_1' - l_1'}{l_1' + l_1'} - \vartheta \frac{l_2' - l_2'}{l_2' + l_2'}\right) \log \frac{(c_1)}{(c_2)} + P_{\vartheta'}^{(0)} - P_{\vartheta}^{(0)}.$$

Diese gleichfalls von Herrn **Nernst** aufgestellte Beziehung hat Herr **Duane**[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen. Nach Einsetzung der Ueberführungszahlen für das Anion geht obige Gleichung über in

$$9_2)\quad E = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} \left[\vartheta' (1 - 2 z_1') - \vartheta (1 - 2 z_2')\right] \log \frac{(c_1)}{(c_2)} + P_{\vartheta'}^{(0)} - P_{\vartheta}^{(0)}.$$

Herr **Duane** hat zwei Reihen von Untersuchungen angestellt. In der einen Reihe war das zweite Elektrolyt das gleiche wie das erste, nur in anderer Concentration. In der anderen war es von dem ersten auch chemisch verschieden. Nehmen wir den **ersten** Fall, so weichen z_1' und z_2' von einander nur in Folge der Temperaturdifferenz ab. Genau lassen sich die Verhältnisse wegen des Temperaturgefälles in den Lösungen ohne complicirte Rechnung nicht verfolgen. Es ist aber wenigstens eine weitere Annäherung, wenn mit dem Genannten gesetzt wird

$$z_1' = z_{18^0 \mathrm{C.}} \left[1 + \alpha (\vartheta' - 291)\right], \quad z_2' = z_{18^0 \mathrm{C.}} \left[1 + \alpha (\vartheta - 291)\right].$$

Alsdann ist, da für diesen Fall $P_{\vartheta'}^{(0)} = P_{\vartheta}^{(0)} = 0$ sein muss,

$$10)\quad E = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} (1 - 2 z_{18^0 \mathrm{C.}}') (\vartheta' - \vartheta) \log \frac{(c_1)}{(c_2)}$$

$$- 2 z_{18^0 \mathrm{C.}}' \alpha \left[\vartheta' (\vartheta' - 291) - \vartheta (\vartheta - 291)\right] \log \frac{(c_1)}{(c_2)}.$$

Das mit α multiplicirte Glied stellt ein Correctionsglied dar. Herr **Duane** benutzte die Grösse α bei KCl und NaCl, um die Formel den Beobachtungen anzupassen, bei HCl und HNO_3 berechnete er diese Grösse aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. So fand er (vergl. jedoch dieses Buch, S. 623 ff.):

für KCl: $\alpha = + 0{,}000\,253$; mit $z_{18}' = 0{,}511$
„ NaCl: $\alpha = - 0{,}000\,485$; „ $z_{18}' = 0{,}606$
„ HCl: $\alpha = + 0{,}005\,00$; „ $z_{18}' = 0{,}180$
„ HNO_3: $\alpha = 0{,}004\,41$; „ $z_{18}' = 0{,}167$.

Zugleich ergab sich:

KCl, $\frac{(c_1)}{(c_2)} = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1$				NaCl, $\frac{(c_1)}{(c_2)} = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1$			
τ'	τ	$-E \times 10^4$		τ'	τ	$-E \times 10^4$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
15,3	24,8	1,97	1,85	11,7	23,3	0,97	0,96
15,5	32,1	3,55	3,29	11,9	31,7	1,21	1,42
15,7	42,1	4,76	5,37	12,1	41,8	1,63	1,94
15,9	48,5	6,35	6,74	12,3	52,2	2,24	1,94

[1]) Wiedem. Ann. **65**, 374 (1898).

HCl, $\frac{c_1}{c_2} = \frac{0,114}{0,009} = 12,67$				HNO$_3$, $\frac{(c_1)}{(c_2)} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1$			
τ'	τ	$-E \times 10^4$		τ'	τ	$-E \times 10^4$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
13,2	22,2	2,24	2,36	16,6	28,1	5,51	5,15
13,4	33,4	4,28	4,38	16,8	38,8	9,36	9,18
13,5	43,3	5,40	5,37	17,0	48,5	12,45	12,98
13,7	54,2	5,46	5,56	17,2	59,8	14,68	15,08
13,9	63,6	4,79	4,77				
14,1	72,2	3,42	3,89				

Im Allgemeinen genügt die Formel hier. Sie giebt sogar den auffallenden Gang von E bei HCl gut wieder. Das Maximum tritt hier bei etwa $\tau = 50^0$ C., $\vartheta = 323$ ein. Die Formel 9_2) giebt als Bedingung für dieses Maximum:

$$0 = 1 - 2\varepsilon_2' - 2\vartheta\frac{\partial \varepsilon_2'}{\partial \vartheta} = 1 - 2\varepsilon_{18^0\,\mathrm{C.}}'[1 + \alpha(\vartheta - 291)] - 2\vartheta\varepsilon_{18^0\,\mathrm{C.}}'\alpha,$$

woraus mit den Werthen $\varepsilon_{18^0\,\mathrm{C.}}'$ und für α folgt $\vartheta = 324$, $\tau = 51^0$ C., nahe übereinstimmend mit dem aus den Beobachtungen erschlossenen Betrage.

Bei den drei ersten Elektrolyten war die Kette nach dem Schema gebaut:

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2 \,\Big|\, \begin{matrix} X \\ (c_1) \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} X \\ (c_2) \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} X \\ c_1 \end{matrix} \,\Big|\, Hg_2Cl_2 \,|\, Hg.$$
$$\vartheta \qquad \vartheta'$$

Bei dem letzten Elektrolyt nach dem Schema:

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, 0{,}01\,HCl \,\Big|\, \begin{matrix} HNO_3 \\ c_1 \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} HNO_3 \\ c_2 \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} HNO_3 \\ c_1 \end{matrix} \,\Big|\, 0{,}01\,HCl \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, Hg$$

In der zweiten Art von Elementen war also das eingeschlossene Elektrolyt von anderer Art als die einschliessenden Elektrolyte.

Es kommt jetzt die vollständige Gleichung 9_2) in Betracht. Da Herr Duane bei diesen Versuchen das eingeschlossene Elektrolyt von derselben Concentration gewählt hat wie die einschliessenden Elektrolyte, ist $\frac{(c_1)}{(c_2)} = 1$, somit entfällt gerade der charakteristische Theil in der Gleichung. Es bleibt

$$E = P_{\vartheta'}^{(0)} - P_{\vartheta}^{(0)}$$

und die Versuche bieten nichts zur Prüfung der Nernst'schen Theorie[1]). Gleichwohl haben sie Bedeutung für die Erscheinung selbst. Der

[1]) Herr Duane hat die Nothwendigkeit der Glieder $P_{\vartheta'}^{(0)} - P_{\vartheta}^{(0)}$ anscheinend übersehen. Seine Bemühungen, zwischen Theorie und Erfahrung Einklang zu schaffen, mussten darum fruchtlos bleiben.

Genannte findet nämlich, dass die beobachteten elektromotorischen Kräfte fast proportional sind der Temperaturdifferenz der Berührungsflächen. Er giebt folgende Reihen:

$HCl:(c_1) = 0,05$ $NaCl:(c_2) = 0,05$				$HCl:(c_1) = 0,02$ $NaCl:(c_2) = 0,02$				$HCl:(c_1) = 0,02$ $KCl:(c_2) = 0,02$			
τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$
21,3	33,2	30,8	2,33	15,4	30,0	38,2	2,34	19,7	29,6	30,0	2,67
21,8	39,4	44,6	2,26	15,5	45,6	77,9	2,27	20,7	36,9	47,6	2,61
21,4	44,8	56,9	2,12					20,8	43,1	60,6	2,39
21,1	52,7	76,4	2,22					21,0	50,4	79,0	2,35

$KCl:(c_1) = 0,02$ $NaHO:(c_2) = 0,02$				$NaCl:(c_1) = 0,02$ $NaHO:(c_2) = 0,02$				$NaCl:(c_1) = 0,02$ $HNO_3:(c_2) = 0,02$			
τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$
18,8	29,1	46,2	4,27	18,8	31,8	57,4	4,26	18,5	27,6	— 25,8	— 2,88
18,8	36,9	79,2	4,18	18,0	36,1	76,5	4,23	19,3	35,1	— 57,7	— 3,51
18,8	46,8	119,0	4,07	19,0	45,8	121,7	4,37	18,6	42,6	— 95,1	— 3,79
				18,2	50,7	142,0	4,20	19,5	52,5	- 130,2	— 3,76
				19,2	58,4	175,5	4,32				

Jedenfalls wird man hiernach allgemeiner

$$P^{(0)} = P_1^{(0)} + P_2^{(0)} \vartheta + P_3^{(0)} \vartheta^2$$

ansetzen dürfen und erhalten

$$E = \left(a + b\,\frac{\vartheta + \vartheta'}{2}\right)(\vartheta - \vartheta'),$$

woselbst b in mehreren Fällen gleich Null anzunehmen sein wird. Es treten also auch hier Verhältnisse zu Tage, wie wir sie bei den Metallen kennen gelernt haben. Und mehr lässt sich nicht erschliessen. Doch kommen wir auf die Theorie der elektrolytischen Thermoketten noch zurück.

f) Berechnung von Dissociation, Löslichkeit, Ionenbeweglichkeit, Ueberführung u. s. f. aus elektromotorischen Kräften.

Da die Gleichungen für elektromotorische Kräfte Concentrationen von Ionen und Elektrolyten enthalten, können sie umgekehrt dazu benutzt werden, diese Concentrationen aus den elektromotorischen Kräften abzuleiten und damit Dissociation und Löslichkeit. Ein Beispiel hierfür haben wir schon kennen gelernt, es betraf die Bestimmung

des Dissociationscoëfficienten in den Ermittelungen des Herrn Knüpfer (S. 924 ff.). Hier gehen wir auf eine ausführlichere Darstellung ein.

Die Herren Bodenstein und Arthur Geiger[1]) haben die schon behandelten (S. 917 ff.) Untersuchungen des Herrn Dolezalek zu Dissociationsberechnungen benutzt. Letztere beziehen sich also auf die Dissociation des Chlorwasserstoffs. Da die Reactionsformel ist

$$2\,HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2,$$

so hat man

$$1)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left(\log\frac{c_{H_2}\,c_{Cl_2}}{c^2_{HCl}} - \log K\right),$$

und indem an Stelle der Concentrationen die osmotischen Drucke treten, wird

$$2)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left(\log\frac{p_{H_2}\,p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}} - \log K\right).$$

Hierin sind p_{H_2} und p_{Cl_2} einander gleich. Also ergiebt sich mit den bekannten [S. 911, Formel 35)] Umrechnungszahlen, für 28° C.

$$3)\qquad -\log_{10} K = \frac{P}{0{,}0301} - 2\log\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}}.$$

Es ist zweifelhaft, ob diese Formel hier, wo es sich noch um Uebergänge zu anderen Drucken handelt, angewendet werden darf (S. 917). Nachdem Herr Dolezalek seine Zahlen für diesen Uebergang corrigirt hat (S. 918), darf man die Zweifel wohl fallen lassen. Der Druck p_{H_2} ist gleich $B - p_{HCl}$. Demnach haben wir nach den genannten Herren für einen Theil der Dolezalek'schen Bestimmungen:

p_{HCl}	$p_{H_2} - p_{Cl_2}$	P (Volt)	$\log K$
0,24	750	1,190	— 32,58
0,69	750	1,147	— 32,25
134	621	1,005	— 32,26
189	566	0,999	— 32,36
313	442	0,981	— 32,41
337	415	0,974	— 32,33

Die Grösse K erweist sich in der That als Constante, ihr Werth ist etwa 42×10^{-34}, „d. h. bei Zimmertemperatur sind etwa $6{,}6 \times 10^{-15}$ Proc. des Chlorwasserstoffs in seine Elemente zerfallen". Das bezieht sich auf freien, nicht in Lösung befindlichen Chlorwasserstoff. Die Herren haben entsprechende Untersuchungen für Bromwasserstoff angestellt. Sie versetzten jedoch ihre Lösungen willkürlich mit Brom und mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 70 (1904).

Wasserstoff. Dadurch bekamen die Partialdrucke dieser Stoffe von einander verschiedene Werthe. Sie erhielten bei etwa 30°:

p_{HBr}	p_{Br_2}	p_{H_2}	P (Volt)	$log\ K$	$K \times 10^{20}$
12,0	0,682	742,5	0,573	— 18,48	33
2,25	1,509	753,6	0,625	— 18,49	32
1,19	1,448	760,6	0,636	— 18,31	49

Von Bromwasserstoff zerfallen also bei 30° C. etwa 6×10^{-8} Proc. in die Elemente (vergl. auch S. 1008). Um auf die Verhältnisse bei den Temperaturen zu gelangen, für welche unmittelbare Messungen der freien Dissociation vorliegen, bestimmen sie noch die Abhängigkeit des Coëfficienten K von der Temperatur. Wie Herr Knüpfer, gehen sie dazu von der Planck-van't Hoff'schen Wärmetönungsformel aus. Sie setzen [1])

$$\overline{Q}_{2\,HBr} = 24\,020 + 0{,}002\,\vartheta^2,$$
$$\overline{Q}_{2\,HCl} = 42\,820 + 0{,}002\,\vartheta^2.$$

Also wird durch Intregation der Gleichung 23) auf S. 925

$$log\,K_{HCl} = -\frac{9318}{\vartheta} + 0{,}000\,437\,\vartheta - 1{,}07,$$

$$log\,K_{HBr} = -\frac{5244}{\vartheta} + 0{,}000\,437\,\vartheta - 1{,}25.$$

Damit ergiebt sich

	ϑ	$log\ K$	K	Proc. dissociirt
HCl	1000° C.	— 9,95	1×10^{-10}	0,002
	2000° C.	— 4,81	15×10^{-6}	0,8
HBr	1000° C.	— 6,05	89×10^{-9}	0,18
	2000° C.	— 3,00	10×10^{-4}	6,0

Sollen 10 Proc. dissociirt sein, so müsste $\tau = 3000°$ C. bezw. 2000° erreichen. Das soll mit der Erfahrung einigermaassen in Einklang sein.

Zur weiteren Klarstellung lasse ich die Untersuchung des Herrn Victor Sammet [2]) folgen. Ich gebe sie möglichst vollständig als eines der besten Beispiele zur Beurtheilung der dargestellten Theorien. Sie betrifft Gleichgewichte in den Reactionen

$$6\,H^{\cdot} + 5\,X' + XO_3' \rightleftarrows 3\,X_2 + 3\,H_2O,$$

woselbst die Grösse X eines der Elemente J oder Br darstellt. Die Dissociationsgleichung in hinreichend verdünnter Lösung ist

$$4) \qquad \frac{c_H^6\, c_X^5\, c_{XO_3}}{c_{X_2}^3} = K.$$

[1]) In den Angaben auf S. 77 muss eine Verwechselung vorgefallen sein. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 641 (1905).

Der Genannte bemerkt, dass, wenn man $AgXO_3$ mit X_2 in Lösung schüttelt, die Reaction von rechts nach links geht. Schüttelt man dagegen AgX mit HXO_3 in Lösung, so geht die Reaction von links nach rechts. Durch ein combinirtes Verfahren muss also ein Gleichgewicht erzielt werden können.

Nach Herrn Luther wird angenommen, dass die obige Reaction sich in drei auf einander folgende Oxydationsvorgänge zerlegen lässt, nämlich

$$X_2 + 6\,H_2O + 10\,\ominus \rightleftarrows 2\,XO_3' + 12\,H^{\cdot}$$
$$XO_3' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows X' + 3\,H_2O + 6\,\ominus,$$
$$2\,X' + 2\,\ominus \rightleftarrows X_2.$$

Hiernach wären die elektromotorischen Kräfte bei diesen Vorgängen gegen unangreifbare umkehrbare Elektroden, indem die Concentration des Wassers als Constante behandelt wird,

$$5)\qquad P' = P_0' + \frac{\overline{R}\vartheta}{10\,e}\,log\,\frac{c_H^{12}\,c_{XO_3}^2}{c_{X_2}},$$

$$6)\qquad P'' = P_0'' + \frac{\overline{R}\vartheta}{6\,e}\,log\,\frac{c_H^6\,c_{XO_3}}{c_X},$$

$$7)\qquad P''' = P_0''' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2\,e}\,log\,\frac{c_{X_2}}{c_X^2}.$$

Hieraus folgt

$$8)\qquad P'' - P''' = P_0'' - P_0''' + \frac{\overline{R}\vartheta}{6\,e}\,log\,\frac{c_H^6\,c_{XO_3}\,c_X^5}{c_{X_2}^3},$$

$$9)\qquad P''' - P' = P_0''' - P_0' - \frac{\overline{R}\vartheta}{5\,e}\,log\,\frac{c_H^6\,c_{XO_3}\,c_X^5}{c_{X_2}^3},$$

$$10)\qquad P' - P'' = P_0' - P_0'' + \frac{\overline{R}\vartheta}{30\,e}\,log\,\frac{c_H^6\,c_{XO_3}\,c_X^5}{c_{X_2}^3},$$

Wir nehmen an, dass die Vorgänge in der Kette so langsam erfolgen, als wenn sie ständig durch Gleichgewichte gingen. Alsdann müssen nach Herrn Nernst's Theorie (S. 988) die Potentiale gegen die drei Elektroden, die eine Art gemischte Elektrode darstellen, gleich sein, und wir bekommen so

$$11)\qquad P_0''' - P_0'' = + \frac{\overline{R}\vartheta}{6\,e}\,log\,K,$$

$$12)\qquad P_0' - P_0''' = - \frac{\overline{R}\vartheta}{5\,e}\,log\,K,$$

$$13)\qquad P_0'' - P_0' = + \frac{\overline{R}\vartheta}{30\,e}\,log\,K,$$

woraus K zu berechnen ist, wenn die links stehenden Grössen bekannt sind.

Es wurde nun P' unmittelbar gemessen. Eine reine Jodsäurelösung wurde mit Jodgas bei 25° C. gesättigt, und es wurde das Potential einer in sie getauchten Platinelektrode gegen eine Normalcalomelelektrode bei 18° C. bestimmt. Die Combination war also

Pt	HJO_3, J_2	n/x KCl	n KCl | Hg Cl | Hg
positiver Pol	Lösung	Verbindungsflüssigkeit	Normalelektrode, negativer Pol

Für die Potentiale an den Berührungsflächen zwischen den Elektrolyten wurden Correctionen eingeführt, auf deren Ermittelung wir später zu sprechen kommen (S. 1024 ff.). P'_0 ergiebt sich aus

$$P'_0 = P' - \frac{\overline{R}\vartheta}{10e} \log \frac{c_H^{12} c_{JO_3}^2}{c_{J_2}}.$$

Für die Zersetzung reiner Jodsäure in Wasser ist angenommen

$$c_H = c_{JO_3}.$$

Diese Concentrationen sind dann mittelst der Arrhenius'schen Formel aus den von Herrn Ostwald beobachteten Leitfähigkeiten der Jodsäure in verschiedenen Concentrationen ermittelt. c_{J_2} wurde unmittelbar bestimmt. Es lagen also alle Daten zur Berechnung von P'_0 vor. Ich lasse die Ergebnisse folgen, aus denen zugleich die Anwendbarkeit der Formel selbst sich rechtfertigt, da P'_0 immer in gleichem Betrage sich finden muss:

c_{HJO_3}	$c_H = c_{JO_3}$	P' Volt	P'_0 Volt
1,0	0,41	0,841	1,450
0,1	0,072 6	0,784	1,455
0,01	0,009 2	0,710	1,455
0,001	0,000 97	0,630	1,456
0,001	0,000 97	0,666	1,458

Die Zahlen der letzten Spalte sind in der That als einander völlig gleich anzusehen.

Die gleichen Versuche wurden ausgeführt, nachdem Jodsäure in Salpetersäurelösung gelöst war. Es ist dann c_H nicht mehr gleich c_{JO_3}, vielmehr sehr erheblich bedeutender als diese Grösse. Durch Titration wurde dieses c_{JO_3} ermittelt und dann aus der Leitfähigkeit der Mischung und dem Arrhenius'schen Gesetze c_H berechnet. Es seien auch hier die Ergebnisse mitgetheilt:

c_{HJO_3}	c_{HNO_3}	c_H	c_{JO_3}	P'	P'_0
0,01	1,0	0,818	0,000 18	0,830	1,452
0,01	1,0	0,8199	0,001 8	0,842	1,450
0,1	1,0	0,836	0,018	0,857	1,454
0,001	0,1	0,0932	0,000 66	0,771	1,452
0,01	0,1	0,1035	0,006 5	0,790	1,457
0,1	0,1	0,1430	0,056	0,803	1,451
0,01	0,01	0,0187	0,090	0,741	1,459
0,001	0,01	0,0107	0,000 95	0,690	1,451

Wiederum vollständige Uebereinstimmung mit der Theorie.

Es bedarf noch der Kenntniss einer anderen der Grössen P_0. Hierfür wurde P_0''' gewählt, die also eine Jod-Jodionelektrode betrifft. Eine Jodkaliumlösung wurde mit Jod gesättigt, es entsteht dabei Trijodkalium, KJ_3. Nach Untersuchungen von Noyes und Seidensticker wurde angenommen, dass beide Kaliumverbindungen zu gleichen Theilen vorhanden sind, und ferner, dass ihre Dissociation die gleiche sei. Aus der Leitfähigkeit und der Arrhenius'schen Formel ergab sich dann diese Dissociation, und unter der Annahme, dass $c_K = c_J$, auch c_J. Hiernach ist

$$P_0''' = P''' - \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{J_2}}{c_J^2}.$$

Herr Sammet theilt mit den Ergebnissen seiner Versuche an einer solchen Elektrode auch die des Herrn Crotogino mit:

c_{KJ}	$\alpha_{KJ} = \alpha_{KJ_3}$	c_J	P''' Volt		P_0''' Volt	
			Crotogino	Sammet	Crotogino	Sammet
0,5	0,772	0,386 4	0,279	0,283	0,905	0,905
0,25	0,794	0,198 4	0,295	0,300	0,903	0,904
0,125	0,815	0,101 8	0,313	0,316	0,904	0,903
0,031 25	0,841	0,026 27	0,351	0,354	0,909	0,908
0,007 82	0,923	0,007 23	0,391	—	0,913	—
0,001 95	0,965	0,001 88	0,432	—	0,920	—
0,000 488	0,984	0,000 480	0,473	—	0,927	—

Die Ergebnisse der beiden Reihen stimmen gut überein. Auch die Formel bewährt sich, wenngleich nach den Versuchen des Herrn Crotogino ein leichtes Ansteigen von P_0''' mit fallender Concentration nicht zu verkennen ist.

Nunmehr haben wir aus Gleichung 12) für 25° C.

$$K_{25} = 0,28 \times 10^{-46}.$$

Ganz entsprechende Untersuchungen mit gleichem Erfolge sind für die Bromverbindungen ausgeführt und ergeben bei 25° C.

$$K_{25} = 0,73 \times 10^{-33}.$$

Herr Sammet fügt noch aus anderen Untersuchungen mit Chlor [1]) bei dieser Temperatur hinzu

$$K_{25} = 0{,}59 \times 10^{-11}.$$

Der Coëfficient steigt also sehr stark von Jod durch Brom nach Chlor.

Das betrifft alles die Bestimmungen auf elektrometrischem Wege. Der Genannte hat jedoch die gleiche Grösse für das Jodgleichgewicht auch durch chemische Untersuchung des Gleichgewichts festgestellt. Wegen der Einzelheiten der schwierigen Ermittelungen muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Es waren eben alle in den Formeln vertretenen Concentrationen unmittelbar festzustellen, wozu Löslichkeitsbestimmungen, Titrationen und Leitfähigkeitsbestimmungen sich als erforderlich erwiesen. Hier liegen Ermittelungen für 25° und für 60° C. vor. Die Ergebnisse sind:

$K_{25} = 0{,}281 \times 10^{-46}$, Mittel aus Zahlen zwischen 0,23 und $0{,}46 \times 10^{-46}$,
$K_{60} = 0{,}515 \times 10^{-41}$, " " " " 0,40 " $0{,}60 \times 10^{-41}$,

die erste Zahl stimmt vollständig überein mit der elektrometrisch ermittelten. Zur Sicherstellung der Ergebnisse fügt Herr Sammet noch folgendes hinzu. Nach Herrn van 't Hoff ist, wie wir wissen, die Reactionswärme

$$Q = \frac{\overline{R}\vartheta^2}{J}\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta}. \tag{14}$$

Da K für zwei Temperaturen bekannt ist, vermag man Q zu berechnen. Es ergiebt sich aus den obigen Zahlen für K bei mittlerer Temperatur 42,5°, das $\frac{d \log K}{d\vartheta} = 0{,}1506$, also folgt

$$Q = 0{,}0198 \times (315{,}5)^2 \times 2{,}303 \times 0{,}1506 = 683 \text{ Kilogrammcalorien.}$$

Thomsen hat die Reactionswärme zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff gemessen. Er fand $Q' = 833$ Kilogrammcalorien. Diese Reaction unterscheidet sich von der obigen dadurch, dass dabei zugleich drei Molekeln Jod abgeschieden und gelöst werden. Es ist also diese Lösungswärme von Q' abzuziehen, um auf Q zu gelangen; sie wird aus der Löslichkeit des Jods bei 42,5° zu 191 Kilogrammcalorien angesetzt. Demnach wäre nach Thomsen $Q = 642$ Kilogrammcalorien, was mit der obigen Zahl von 683 genügend übereinstimmt.

Wegen weiterer anderer Untersuchungen muss auf die Literatur verwiesen werden [2]). Nur eine Berechnung von Jahn habe ich noch anzuführen [3]). Er benutzt die Formel für Kationconcentrationselemente

---

[1]) Sand, Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 465 (1904). — [2]) Vergl. noch insbesondere über elektromotorische Kraft und chemische Energie eine Arbeit von Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 69 (1899). — [3]) Ibid. 35, 1 (1900).

$$P = \frac{R\vartheta}{\varepsilon e} \frac{2\,l'}{l' + l} \log \frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}.$$

Geschehen alle Veränderungen in der Nähe des Gleichgewichtes und sind (c_1), (c_2) die Concentrationen der Elektrolyte selbst, vor aller Dissociation, so hat man im Dissociationsgleichgewichte

15) $$\frac{\dot{c}_1^2}{(c_1) - \dot{c}_1} = \frac{\dot{c}_2^2}{(c_2) - \dot{c}_2},$$

also

$$\frac{\left(\frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}\right)^2}{(c)_1 - \dot{c}_2 \frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}} = \frac{1}{(c_2) - \dot{c}_2}$$

und

16) $$\dot{c}_2 = \frac{(c_2)\left(\frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}\right)^2 - (c_1)}{\left(\frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}\right)^2 - \frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}}.$$

Da $\frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}$ aus der elektromotorischen Kraft zu berechnen ist, erhält man so $\dot{c}_2$ und dann auch $\dot{c}_1$. Folgende Zusammenstellung enthält Jahn's Berechnungen:

(c_1)	P (Volt)	$\frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2}$	$\dot{c}_2$
Kaliumchlorid, $(c_2) = 0{,}001\,669\,7$			
0,033 494	0,070 28	16,8404	0,001 667
0,016 693	0,054 24	8,8401	0,001 642
0,011 138	0,044 97	6,0911	0,001 639
0,008 329 4	0,038 44	4,6855	0,001 640
0,006 700 0	0,033 30	3,8112	0,001 638
0,005 568 5	0,028 95	3,2001	0,001 638
Salzsäure, $(c_2) = 0{,}001\,665\,3$			
0,033 418	0,119 55	17,9963	0,001 654
0,016 649	0,092 35	9,3240	0,001 655
0,011 129	0,076 64	6,3776	0,001 651
0,008 314 9	0,064 87	4,7893	0,001 648
0,006 685 9	0,056 14	3,8853	0,001 646
0,005 561 1	0,048 84	3,2567	0,001 647
Natriumchlorid, $(c_2) = 0{,}001\,673\,8$			
0,033 439	0,056 14	17,0222	0,001 656
0,016 734	0,043 60	9,0374	0,001 652
0,011 172	0,036 08	6,1823	0,001 648
0,008 264 2	0,030 73	4,7188	0,001 647
0,006 686 0	0,026 52	3,8152	0,001 646

Die Zahlen für $c_2^{\cdot}$ sind wohl als hinlänglich constant anzusehen (was sie sein sollten, da ja (c_2) constant ist), wenn auch ein geringer Gang mit steigender Verdünnung der anderen Lösung vorhanden scheint.

Berechnet man weiter aus den Zahlen der letzten und vorletzten Spalte auch die Grösse $c_1^{\cdot}$ und dann den Dissociationscoëfficienten

$$K = \frac{c_1^{\cdot 2}}{(c_1) - c_1^{\cdot}}, \tag{17}$$

so ergiebt sich für die verdünnten Lösungen:

(c_1)	$c_1^{\cdot}$	K	$L^{\cdot} \times 10^5$
	Kaliumchlorid		
0,011 138	0,009 983	0,086 29	70,02
0,008 329 4	0,007 680	0,090 74	68,83
0,006 700 0	0,006 247	0,086 06	68,15
0,005 568 5	0,005 245	0,085 01	67,67
0,001 669 7	—	—	66,35
	Salzsäure		
0,011 129	0,010 51	0,1785	337,31
0,008 314 9	0,007 908	0,1535	333,33
0,006 685 9	0,006 403	0,1449	331,10
0,005 561 1	0,005 367	0,1485	329,60
0,001 665 3	—	—	325,22
	Natriumchlorid		
0,011 172	0,010 18	0,104 72	45,74
0,008 364 2	0,007 772	0,102 00	45,14
0,006 686 0	0,006 284	0,098 15	44,81
0,001 673 8	—	—	44,05

Für die Salze, namentlich für Kaliumchlorid, kann die Constanz von K als vorhanden angesehen werden, bei KCl freilich scheint sie erst in höheren Verdünnungen einzutreten.

Die Zahlen der letzten Spalte beziehen sich auf die Beweglichkeit $L^{\cdot}$ des Kation, die sich nach den Gleichungen 9) und 15) auf S. 615 bezw. S. 617 dieses Buches aus der Formel ergiebt

$$L^{\cdot} = \varepsilon^{\cdot} \frac{\lambda}{\frac{c_1^{\cdot}}{(c_1)}}, \tag{18}$$

woselbst λ die Aequivalentleitfähigkeit. Dabei sind für $c^{\cdot}$ nicht die in der Tabelle verzeichneten Werthe benutzt, sondern die aus 17) mit einem aus den Werthen für K abgeleiteten Mittelwerth dieser Grösse berechneten. Die $L^{\cdot}$ wären hiernach keine Constanten, sondern nehmen, wenn auch verhältnissmässig wenig, mit wachsender Verdünnung ab.

Hat man ein Kation- und ein Anionconcentrationselement aus dem gleichen Elektrolyt, z. B.

$$Zn \mid \underset{(c_1)}{ZnCl_2} \mid \underset{(c_2)}{ZnCl_2} \mid Zn$$

und

$$Hg, Hg_2Cl_2 \mid \underset{(c_1)}{ZnCl_2} \mid \underset{(c_2)}{ZnCl_2} \mid Hg_2Cl_2, Hg,$$

so wird

$$19)\qquad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} 2 z' \log \frac{c_1}{c_2}, \qquad P_A = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} 2 z \log \frac{c_1}{c_2},$$

und man bekommt

$$20)\qquad \frac{z'}{z} = \frac{z'}{1-z'} = -\frac{P_A}{P_K}, \quad z' = \frac{\frac{P_K}{P_A}}{\frac{P_K}{P_A}-1}$$

als Gleichung zur Bestimmung der Ueberführungszahl z'. Dieser Gleichung hat sich Herr Kümmell[1]) bedient, um die Ueberführungszahl des Chlors in Zinkchlorid und Cadmiumchlorid zu ermitteln und mit dem durch Analyse gefundenen Werthe zu vergleichen. Die Zahlen sind:

Zinkchlorid					Cadmiumchlorid				
(c_1)	(c_2)	$\frac{P_K}{P_A}$	z' aus 20)	z' analyt. für (c_2)	(c_1)	(c_2)	$\frac{P_K}{P_A}$	z' aus 20)	z' analyt. für (c_2)
0,1	0,01	0,71	0,585	0,604	0,1	0,01	0,74	0,575	0,565
0,05	0,005	0,70	0,588	0,621	0,05	0,005	0,76	0,568	0,581
0,02	0,002	0,72	0,583	0,583	0,02	0,002	0,78	0,562	0,586
0,01	0,001	0,72	0,583	—	0,01	0,001	0,72	0,583	—

Aehnliche Versuche liegen vor von Herrn Macintosh u. A.[1]) mit dem gleichen Ergebniss, dass die elektrometrische Ermittelung der Ueberführungszahl mit der analytischen gut übereinstimmt[2]). Es sei auch auf die schon benutzten (S. 973) Untersuchungen des Herrn Tower hingewiesen.

Eine weitere Anwendung bietet die Bestimmung der Löslichkeit auf elektrometrischem Wege, worauf Herr Ostwald zuerst hingewiesen hat.

In welcher Weise die Löslichkeit eines Elektrolyts aus der Leitfähigkeit abgeleitet werden kann, ist klar. Jede Ostwald'sche Ver-

[1]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, S. 404 (1905). — [2]) Ueber den Dissociationsgrad in Lösungen mit zwei Elektrolyten, vergl. Sackur, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 151 (1901).

dünnungsgleichung analytisch bis auf die ursprüngliche Concentration des (noch nicht dissociirten oder polymerisirten u. s. f.) Elektrolyts zurückgeführt, lehrt diese ursprüngliche Concentration, d. h. eben die gelöste Menge aus der Leitfähigkeit berechnen. Sie ist zugleich die Löslichkeit des Stoffes, wenn die Leitfähigkeit an einer mit diesem Stoff gesättigten Lösung bestimmt ist. Zahlreiche Ermittelungen sind nach dieser Methode ausgeführt, wegen deren auf die Literatur zu verweisen ist [1]).

Die elektrometrische Bestimmung der Löslichkeit sei an einer Untersuchung des Herrn Goodwin [2]) dargethan.

Es wird ein Concentrationselement verwendet, mit dem zu bestimmenden Stoffe als Elektrolyt. Die Elektroden bestehen hiernach aus dem Metall des Elektrolyts und die elektromotorische Kraft hängt nur von der Concentration der Kationen zu beiden Seiten des Elektrolyts ab. Um die Löslichkeit zu ermitteln, bedarf es gesättigter Lösungen. Will man gleichwohl ein Concentrationselement herstellen, so muss man also den Stoff in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zur Sättigung lösen, um so zwei verschieden concentrirte Lösungen des Stoffes zu erhalten. Als Elektrolyt, dessen Löslichkeit zu bestimmen war, benutzte der Genannte Thalliumchlorür, TlCl. Er löste es in Wasser und fügte auf der einen Seite des Elementes Kaliumchlorid, auf der anderen Kaliumnitrat in gleicher Menge hinzu. Das Schema des Elementes war hiernach

Tl (Amalgam) | TlCl gesättigt in x KCl | TlCl gesättigt in $x\,KNO_3$ | Tl (Amalgam).

Versuche ergaben, dass die gleichen Ergebnisse mit NaCl an Stelle von KCl und $NaNO_3$ an Stelle von KNO_3 erzielt wurden. Da das Ueberführungspotential in einem Element, wie das vorstehende, vernachlässigt werden kann, setzt Herr Goodwin

$$21_1)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{c'}{c''}$$

und versteht unter c', c'' lediglich die Concentration der Tl-Ionen zu beiden Seiten des Elementes. In wie weit das zulässig ist, wird aus späteren Entwickelungen erhellen. Sind aber (c'), (c'') die Concentrationen des Tl in den beiden Lösungen vor aller Dissociation, also die Löslichkeiten in diesen Lösungen, und α', α'' die Dissociationen, so geht die obige Gleichung über in

$$21_2)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{(c')}{(c'')} \frac{\alpha'}{\alpha''}.$$

---

[1]) Insbesondere F. Kohlrausch u. Rose, Sitzber. d. Berl. Akad. 1893, S. 453; Wied. Ann. 50, 127 (1893); Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 234 (1893). — [2]) Ibid. 13, 577 (1894).

Das eine Zusatzelektrolyt KCl oder NaCl hat mit dem Elektrolyt TlCl das gleiche Anion. Nennen wir (c), α Löslichkeit und Dissociation des TlCl in reinem Wasser und beziehen (c''), α'' auf TlCl in der KCl- oder NaCl-Lösung, so ist nach der Nernst-Noyes'schen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung

22) $$(c)(1-\alpha) = (c'')(1-\alpha''),$$

23) $$(c)^2\alpha^2 = (c'')\alpha''[(c'')\alpha'' + x\alpha_1],$$

woselbst α_1 die Dissociation des KCl bedeutet. Nach Versuchen des Herrn Noyes soll $\alpha = \alpha_1$ angesetzt werden dürfen. Die obigen Gleichungen ergeben hiernach $\frac{(c)}{(c'')}$ und $\frac{\alpha}{\alpha''}$. Für α_1 nimmt der Genannte 0,938 an. Was die Grössen (c') und α' anbetrifft, so betrachtet Herr Goodwin sie als gleich (c) und α. Er setzt also voraus, dass Thalliumchlorür in den wässerigen Nitratlösungen sich so verhält wie in reinem Wasser. Es hat auch mit keinem dieser Flüssigkeiten ein Ion gemeinsam.

So bekommen wir also

24) $$P = \frac{R\vartheta}{e}\log\frac{(c)}{(c'')}\frac{\alpha}{\alpha''}, \quad \alpha_1 = \alpha''$$

und können P berechnen.

Für das letztere wird folgender Erfahrungsbeweis aus der Leitfähigkeit gegeben. Eine gesättigte Lösung von TlCl allein im Wasser $[(c'') = 0{,}0161$ im Liter$]$ gab als Leitfähigkeit 2,045. Sodann fand sich:

$(c')_{KNO_3}$	Leitfähigkeit		Differenz
	KNO_3 allein	KNO_3 mit TlCl gesättigt	
0,1	11,171	13,23	2,059
0,05	5,879	7,921	2,042
0,025	3,047	5,095	2,048

Die Zahlen der letzten Spalte liegen der Zahl 2,045 sehr nahe.

Die Löslichkeit und Dissociation des Thalliumchlorürs im Chlorkalium und Chlornatriumlösungen entnahm Herr Goodwin den Bestimmungen des Herrn Noyes, sie sind in beiden Elektrolyten fast genau von gleichen Beträgen. Bei 25° C. fand sich:

Concentration von KCl oder NaCl	Löslichkeit des TlCl		Mittelwerthe	100 α
	in KCl	in NaCl		
0,2	0,002 65	0,002 71	0,002 68	65,2
0,1	0,003 99	0,003 95	0,003 97	74,8
0,05	0,005 93	0,005 92	0,005 93	84,3
0,025	0,008 72	0,008 69	0,008 71	90,5
0	—	—	0,016 12	93,8

Die letzte Zahl der Mittelwerthe der Concentrationen und der Dissociation stellen die Beträge in reinem Wasser dar. Hiernach kann man die Beobachtungen und die Berechnungen für die Paare KCl, KNO_3 und NaCl, $NaNO_3$ zusammenfassen. Da für TlCl alle Grössen bekannt sind, dient die Berechnung zur Controle der Formel 24). Und so ergiebt sich mit den obigen Zahlen:

Concentration x von KCl oder NaCl	P (Volt)		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,2	0,0589	0,0553	+ 0,0036
0,1	0,0440	0,0417	+ 0,0023
0,05	0,0299	0,0284	+ 0,0015
0,025	0,0179	0,0167	+ 0,0012

Trotz des Ganges der Zahlen darf die Berechnungsweise als gerechtfertigt angesehen werden.

Mit den obigen elektromotorischen Kräften fast übereinstimmend waren die Kräfte, wenn das TlCl in $Zn(NO_3)_2$ und $ZnCl_2$ gelöst war. Das entspricht der Beobachtung des Herrn Noyes, dass die Chloride alle in gleichem Maasse die Löslichkeit des TlCl beeinflussen. Nur $CdCl_2$ machte eine Ausnahme, es beeinflusste die Löslichkeit des TlCl erheblich weniger. In der That fanden sich auch die elektromotorischen Kräfte mit $Cd(NO_3)_2$ und $CdCl_2$ als Lösungsmittel erheblich höher als mit den anderen Chloriden. Sie betrugen

c_{CdCl_2}:	0,2	0,1	0,05
P:	0,0646	0,0488	0,0327

Herr Goodwin benutzt diese Zahlen, um die Theorie noch in anderer Weise zu prüfen. Wir müssen nämlich haben, wenn die allgemeine Gleichung 21) zutrifft,

$$P\,[Zn(NO_3)_2,\ ZnCl_2] + P\,[Cd(NO_3)_2,\ Zn(NO_3)_2] - P\,[CdCl_2,\ ZnCl_2] = P\,[Cd(NO_3)_2,\ CdCl_2].$$

Die links stehenden drei elektromotorischen Kräfte bestimmte er gesondert und fand

Concentration:	0,2	0,1	0,05
$+ P\,[Zn(NO_3)_2,\ ZnCl_2]$:	+ 0,0571	+ 0,0425	+ 0,0290
$+ P\,[Cd(NO_3)_2,\ Zn(NO_3)_2]$:	+ 0,0142	+ 0,0102	+ 0,0072
$- P\,(CdCl_2,\ ZnCl_2)$:	− 0,0081	− 0,0047	− 0,0039
Summen:	+ 0,0632	+ 0,0480	+ 0,0323

Zahlen, die mit den oben, als aus unmittelbarer Beobachtung erhalten, angegebenen fast vollständig übereinstimmen.

Aehnliche Untersuchungen mit gleich günstigem Erfolge für die Theorie sind für Silberbromat, $AgBrO_3$, ausgeführt.

Wenn man das schwer lösliche Salz in der Nitratlösung fortlässt, hat man, z. B. für $AgCl$, ein Element nach dem Schema

$$Ag \mid AgCl \text{ gesättigt in } x\,KCl \mid x\,AgNO_3 \mid Ag.$$

Die Formel für P ist die gleiche wie früher. Ferner bekommt man aus Gleichung 23)

$$25)\qquad (c'')\,\alpha'' = {}^1/_2\left(\sqrt{4\,(c)^2\,\alpha^2 + x^2\,\alpha_1^2} - x\,\alpha_1\right).$$

Da KCl sehr stark, $AgCl$ sehr schwach löslich ist, hat man bei nicht zu hohen Verdünnungen mit hinreichender Näherung

$$26)\qquad (c'')\,\alpha'' = \frac{(c)^2\,\alpha^2}{x\,\alpha_1},$$

somit

$$27)\qquad P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{e}\,log\,\frac{x\,\alpha_1\,(c')\,\alpha'}{(c)^2\,\alpha^2}.$$

Da die Nitratlösung für sich steht und ebenfalls die Concentration x und das gleiche Kation hat wie $AgCl$, bekommen wir, wenn man die Dissociation von $AgNO_3$ der von KCl gleichsetzt,

$$28)\qquad P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{e}\,log\left(\frac{x\,\alpha_1}{(c)\,\alpha}\right)^2$$

und indem noch, wie früher, $\alpha_1 = \alpha$ angenommen wird,

$$29)\qquad P = 2\,\frac{\overline{R}\,\vartheta}{e}\,log\,\frac{x}{(c)},$$

eine Gleichung, aus der die Grösse (c), die Löslichkeit in Wasser, berechnet werden kann. Diese Berechnung hat Herr Goodwin nach Ermittelung der elektromotorischen Kräfte für die drei Salze $AgCl$, $AgBa$, AgJ ausgeführt, nachdem die zuerst vorgeführten Untersuchungen an Thalliumchlorür die Zuverlässigkeit der Formel festgestellt hatten. Er findet

	AgCl	AgBr	AgJ	
Goodwin	125	6,6	0,097	bei 25° C.
Kohlrausch und Rose . . .	144	20,9	6,0	„ 18° „
Hollemann	181	70,2	39,5	„ 28,4° „

Bei Chlorsilber stimmen die elektrometrisch ermittelten Löslichkeiten gut mit den aus Leitfähigkeiten festgestellten, bei den anderen Salzen finden jedoch erhebliche Abweichungen statt. Herr Goodwin macht freilich darauf aufmerksam, dass zwischen den nach einer und derselben Methode ausgeführten Messungen der Herren Kohlrausch und Rose und des Herrn Hollemann, ebenfalls ausserordentliche Differenzen vorhanden sind. Diese werden zum Theil auf Kosten der bedeutenden Temperaturabweichung zu setzen sein.

Uebrigens hat auch Herr Victor Sammet[1]) nach dieser Methode Löslichkeiten bestimmt. Die Formel erwies sich insofern als brauchbar, als die ermittelten Zahlen nicht von der Concentration des Lösungselektrolyts oder des Vergleichselektrolyts abhängig waren, was auch für die Bestimmungen des Herrn Goodwin zutrifft.

Endlich sei erwähnt, dass man auch eine Art elektrometrische Titriermethode ausgearbeitet hat. Die elektromotorische Kraft wird als Indicator für den Gang und die Vollendung der Titration benutzt. Darauf einzugehen ist hier nicht der Ort[2]).

105. Kinetisch-hydrodynamische Theorieen der galvanischen Kette von Nernst und Planck, Diffusions(Ueberführungs)-Ketten.

Wir haben nunmehr von den nach der Helmholtz'schen Theorie vor allem in Betracht kommenden Theorieen der Herren Nernst und Planck zu sprechen.

a) Osmotische Theorie von Nernst.

Herr Nernst hat zwei Theorieen für die galvanische Kette ausgearbeitet. Wir haben es hier nur mit der ersten Theorie zu thun, die zweite wird gesondert behandelt. Der voraufgehende Abschnitt mit seinen Unterabtheilungen enthält schon den weitaus grössten Theil der von diesem Forscher gegebenen Formeln und ihre Prüfung durch die Erfahrung. Hier kommt es auf die physikalischen Grundlagen der Theorie an und auf einige daraus noch zu ziehende Folgerungen.

Herr Nernst[3]) geht von der van't Hoff'schen Ansicht über die Constitution der Substanzen in Lösung aus, wonach diese Substanzen „unter demselben Partialdrucke stehen, wie, wenn wir uns das Lösungsmittel, dessen Natur nicht in Frage kommt, entfernt und den gelösten Körper im gleichen Molecularzustande als Gas denselben Raum erfüllend, zurückbleibend denken“. Es bezieht sich aber alles auf umkehrbare Elektroden und Elemente. „Während es zur Zeit“, sagt der Genannte[4]), „schwierig sein dürfte, über die Art und Weise, wie der Uebertritt der Elektricität aus der nicht umkehrbaren Elektrode in die Lösung sich bewerkstelligt, irgend etwas sicheres zu sagen, wissen wir bei den umkehrbaren Elektroden das eine mit grosser Sicherheit, dass bei diesem Uebertritt die Elektricität gleichzeitig mit ponderabler Masse und nur mit dieser wandert.“ Das letztere ist das entscheidende für die erste Nernst'sche Theorie. Denn es folgt daraus sofort, dass die Arbeit, welche beim Uebergang

---

[1]) Vergl. die S. 1005 dargelegte Abhandlung. — [2]) Behrend, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 466 (1893). — [3]) Ibid. **4**, 129 (1889), die grundlegende Arbeit. — [4]) Und das gilt auch noch gegenwärtig.



dieser ponderablen Masse aus der Elektrode in die Lösung geleistet wird, unmittelbar der zwischen der Elektrode und der Lösung herrschenden Potentialdifferenz gleich sein muss. Das Gleiche gilt für den umgekehrten Fall, dass Elektricität aus der Lösung mittelst ponderabler Masse zu der Elektrode übergeführt wird, indem diese Masse sich auf die Elektrode niederschlägt. Auf die Auflösung der Elektrode und auf ihre Zunahme kommt es also an.

Es wird nun den Elektrodenmolekeln in Berührung mit der Lösung ein Lösungsdruck zugeschrieben, der dem Gasdrucke entspricht und vermöge dessen die Molekeln in die Lösung streben. Einen entsprechenden, aber gegen die Elektrode gerichteten Druck haben die Ionen des Elektrolyts innerhalb der Lösung, ihren osmotischen Druck. Aus dem Gegeneinanderwirken dieser Drucke entsteht die Arbeit der Elektricität beim Uebergang aus der Elektrode in die Lösung oder aus der Lösung in die Elektrode.

Nennen wir die Lösungstension der Elektrode π, den osmotischen Druck der gleichen Ionen in der Lösung p, so wird also die Arbeit beim isothermischen Uebergang einer Molekel aus der Elektrode in die Lösung nach den Gasgesetzen sein $\overline{R}\vartheta\,(\log\pi-\log p)$, und da diese Molekel die Elektricitätsmenge εe führt, haben wir für die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt

$$1)\qquad P=\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\log\frac{\pi}{p}.$$

Findet das Umgekehrte statt, geht die Molekel (das Ion) aus der Lösung in die Elektrode, so wird

$$2)\qquad P=\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\log\frac{p}{\pi}.$$

Diese Formeln unterscheiden sich von den entsprechenden unter $2'_a$), $2''_a$), (S. 913) für die gleichen Fälle gegebenen nur dadurch, dass sie osmotische Drucke statt der Concentrationen enthalten.

In ganz derselben Weise wird das Ueberführungspotential zwischen zwei Lösungen berechnet. Die von den Ionen nach entgegensetzten Seiten in der Zeiteinheit bei Stromeinheit überführten Elektricitätsmengen sind

$$3)\qquad e_1=\varepsilon e\frac{l^{\cdot}}{l^{\cdot}+\lambda'},\quad e_2=-\varepsilon e\frac{l'}{l^{\cdot}+l'}.$$

Die Arbeiten für jede dieser Elektricitätsmengen also nach den Gasgesetzen

$$4)\qquad A_1=\frac{l^{\cdot}}{l^{\cdot}+l'}\overline{R}\vartheta\log\frac{p_1}{p_2},\quad A_2=\frac{l'}{l^{\cdot}+l'}\overline{R}\vartheta\log\frac{p_2}{p_1},$$

somit das Ueberführungspotential

$$5)\qquad P_{L_1L_2}=\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\,\frac{l^{\cdot}-l'}{l^{\cdot}+l'}\log\frac{p_1}{p_2}.$$

Und dieses gilt für alle früher festgestellten Formeln; sie entsprechen sofort der Nernst'schen Theorie, wenn man in ihnen statt der Concentrationen die diesen proportionalen Drucke einsetzt. Das Primäre sind aber in der Nernst'schen Anschauungsweise die Drucke. Die Concentrationen finden ihren Weg in die Gleichungen nur, sofern sie diesen Drucken nach den Gasgesetzen in gleicher Weise proportional angenommen werden dürfen.

Indem also Herr Nernst späterhin[1]), um auch den Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung tragen zu können, wie wir gesehen haben (S. 738), statt die osmotischen Drucke nur den Concentrationen proportional anzunehmen, noch eine Experimentalfunction der Concentrationen als Factor hinzufügt und setzt

$$6)\qquad p_{\mathfrak{a}} = a_{\mathfrak{a}}\, c_{\mathfrak{a}}\, e^{\alpha_1 c_{\mathfrak{a}} + \alpha_2 c_{\mathfrak{b}} + \alpha_3 c_{\mathfrak{c}} + \cdots},$$

woselbst die c die Concentrationen aller Molekelnarten bedeuten und die a und α Constanten sind, erhält er

$$7)\qquad \log p_{\mathfrak{a}} = \log a_{\mathfrak{a}} + \log c_{\mathfrak{a}} + \alpha_1 c_{\mathfrak{a}} + \alpha_2 c_{\mathfrak{b}} + \alpha_3 c_{\mathfrak{c}} + \cdots$$

Und die auf der rechten Seite stehende Function wäre in jedem Falle an Stelle der Logarithmen der osmotischen Drucke zu setzen, um im Sinne des Herrn Nernst zu genaueren Formeln für die elektromotorischen Kräfte zu gelangen. So hätte man für die elektromotorische Kraft einer Kationconcentrationskette ohne Ueberführung, indem die Lösungstensionen der Elektroden als einander gleich angenommen werden, für ein binäres Elektrolyt

$$8)\qquad P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\varepsilon\, e} \log \frac{\dot{p}_1}{\dot{p}_2}$$

und da hier $c_{\mathfrak{a}} = \dot{c}$, $c_{\mathfrak{c}} = c'$, $c_{\mathfrak{c}} = c$ ist,

$$9)\qquad P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\varepsilon\, e}\left(\log \frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2} + \alpha_1(\dot{c}_1 - \dot{c}_2) + \alpha_2(c'_1 - c'_2) + \alpha_3(c_1 - c_2)\right).$$

Die α sind kleine Zahlen. Bei hinlänglicher Verdünnung darf auch $c_1 - c_2$ als gering angesehen werden, alsdann wird

$$10)\qquad P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\varepsilon\, e}\left(\log \frac{\dot{c}_1}{\dot{c}_2} + \alpha_1(\dot{c}_1 - \dot{c}_2) + \alpha_2(c'_1 - c'_2)\right).$$

Man kann auch andere Näherungsformeln ableiten, wie es von Herrn Nernst geschehen ist. Doch kommt es darauf nicht an nach den S. 738 f. dieses Buches mitgetheilten Untersuchungen der Herren Rothmund und Drucker[2]).

Die Hauptsache ist, dass alle früheren Formeln bestehen bleiben, wenn man in ihnen nur die Concentrationen durch die osmotischen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 495 (1901). — [2]) Vergl. eine Berechnung des Herrn J. B. Göbel, Ibid. 42, 59 (1903).



Drucke ersetzt. Die osmotischen Drucke sind aber in den allerseltensten Fällen bekannt und zu ermitteln. Darum verbleibt es praktisch bei den früheren Formeln mit den Concentrationen als Variabeln; mit ihnen unmittelbar, oder mit den nach Herrn Nernst, bezw. Jahn, erweiterten Functionen von ihnen.

Und so enthält der voraufgehende Abschnitt mit seinen Unterabtheilungen auch alles Material zur Beurtheilung der Nernst'schen Theorie. Dass ihre Ergebnisse praktisch mit denen von Helmholtz allgemein und von Herrn van't Hoff auf Grund der Lehre von den chemischen Reactionen abgeleiteten übereinstimmen, ist oft hervorgehoben. Das Verdienst dieser Nernst'schen Theorie beruht in der Angabe eines bestimmten, leicht zu übersehenden, physikalischen Vorganges zur Erklärung der elektromotorischen Kräfte, wenigstens an umkehrbaren Grenzflächen [1]).

Ich hebe einige Bemerkungen hervor, die Jahn [2]) zur Unterstützung der Nernst'schen Anschauungsweise beibringt. Wir nehmen eine Metallelektrode. Soll sich diese in einer Lösung auflösen, also eine Anode bilden, so muss sie positiv geladene Metallionen in die Lösung senden. Wenn das Elektrolyt der Lösung ein Anion enthält, das sich leicht mit diesen Metallionen verbindet, wie z. B. bei Zink in Zinksulfat, so kann die Elektrode ihrer Lösungstension unmittelbar folgen.

Die Kationen des Elektrolyts in der Umgebung der Anode, als positiv geladen, widersetzen sich dem. Wird also nicht dafür gesorgt, dass die Kationen anderweitig sich ausgleichen, so kann eine Auflösung nur zu Stande kommen, wenn die Tension dazu stärker ist als der Widerstand. Die Ausgleichung kann erfolgen, wenn eine zweite Elektrode benutzt wird, an der die Kationen sich niederzuschlagen vermögen. Dazu kann entweder eine Kathode dienen, die aus dem Stoff der Kationen besteht, wie in dem obigen Beispiel wiederum Zink, oder eine Kathode, die die Kationen auch sonst in sich aufnimmt, z. B. Platin, wenn die Kationen Wasserstoff sind, oder eine Kathode, die einen Stoff liefert, mit dem sich das Kation des Elektrolyts leicht chemisch verbindet, etwa ein starkes Oxydationsmittel, das leicht negativ geladenen Sauerstoff abgiebt. „Daher die alte Erfahrung, dass sich reines Zink in verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst, dass aber die Auflösung des Zinks erfolgt, sowie man dasselbe mit einem in die Lösung tauchenden Platindraht verbindet, und zwar erscheint nun der Wasserstoff in dem Platin und nicht in dem Zink. Es bedarf nicht einmal eines Platindrahtes, sondern eine sporadische Verunreinigung des Zinks durch Platin oder ein anderes Metall von geringerer Lösungstension als das Zink genügt, um den Auflösungsprocess in Gang zu bringen.

[1]) Vergl. auch Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 540 (1892). — [2]) Ibid. 39, 1 (1902).



Taucht man z. B. das Zink und das Platin in eine neutrale Kaliumsulfatlösung, so löst sich das Zink auf, wenn man eine Säure an das Platin bringt, dagegen nicht, wenn man die Säure in die das Zink bespülende Lösung bringt. Die Wasserstoffionen können sich eben an dem Zink, das lebhaft Zinkionen zu entfernen strebt, nicht ausladen, wohl aber an dem Platin, dessen Bestreben, Ionen zu entsenden, ein sehr geringes ist."

Dass bei der Auflösung von Metallen Verhältnisse, wie die hier geschilderten, zu beachten sind, weisen die Herren Ericson-Aurèn und Palmaer[1]) nach. Sie zeigen zunächst, dass die Reactionsformeln unter Umständen nicht zutreffen. Die beispielsweise angeführte Auflösung des Zinks in Säure dient ihnen dazu. Die einfache Reactionsformel sollte hier sein

$$Zn + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + H_2,$$

welche die Umladung des Wasserstoffs mit Zink darstellt. Demnach wäre die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks

$$-\frac{dc_{Zn}}{dt} = \varkappa_1 c^2_{H^{\cdot}} - \varkappa_2 c_{Zn^{\cdot\cdot}}.$$

$\varkappa_2$ muss selbstverständlich positiv sein. Aber die unmittelbaren Versuche ergaben stets für $\varkappa_2$ einen negativen Werth, wodurch die Formel, die übrigens noch grosse Differenzen gegen die Beobachtungen zurückliess, ihrer physikalischen Bedeutung verlustig gehen würde.

Sie erklären darum die Auflösung des Zinks durch Verunreinigung mit anderen Metallen von geringerer Lösungstension, welche Localströme zwischen ihnen und dem Zink veranlassen. Nehmen wir an, Platin sei das verunreinigende Metall, und sei mit Wasserstoff beladen. Wir haben dann Zink in Säure, umgeben von Zinklösung und Platin-Wasserstoff in Säure, wenn die vorstehend mitgetheilten Ansichten zutreffend sind. Das Element ist hiernach

Zn | Zn in Lösung | Säure | Platin mit H_2,

und die elektromotorische Kraft

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\,log\frac{\gamma_{Zn^{\cdot\cdot}}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}} - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,log\frac{\gamma_{H^{\cdot}}}{c^2_{H^{\cdot}}}.$$

Die γ bedeuten die Concentrationen, bei deren Vorhandensein eine elektromotorische Kraft nicht besteht. Für $c_{H^{\cdot}} = c_{Zn^{\cdot\cdot}} = 1$ ist nach Herrn Wilsmore die Kraft $P = 0{,}77$ Volt. Demnach wird für 18° C.

$$P = 0{,}77 + 0{,}029\ log_{10}\frac{c^2_{H^{\cdot}}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 1 (1902).

Die Zinkelektrode der Genannten hat nun nicht Platin als verunreinigendes Metall enthalten, sondern Blei (gegen 0,6 Proc.). Wasserstoff entwickelt sich also an diesem Blei. Damit diese Entwickelung entsteht, bedarf es einer höheren Spannung als bei Platin und zwar betrug diese Ueberspannung 0,64 Volt. Hiernach wäre mit Blei als Verunreinigung die elektromotorische Kraft der Localströme

$$P = 0,77 + 0,029\ log_{10} \frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}} - 0,64 = 0,13 + 0,029\ log \frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

Da die Auflösungsgeschwindigkeit $-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t}$ der Stromstärke proportional ist, wird nach dem Ohm'schen Gesetz, indem w den Widerstand und f einen Zahlenfactor bedeutet,

$$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t} = \frac{f}{w}\left(0,13 + 0,029\ log_{10} \frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}\right).$$

Die Auflösungsgeschwindigkeit geht parallel der Wasserstoffentwickelung. Da ein Ampère in der Minute und bei 18° C. an Wasserstoff H_2 ergab, 7,52 Cubikcentimeter, ist f ebenso gross zu wählen. Bezeichnet man endlich mit $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Lösung, mit C die Widerstandskapacität der Anordnung, so wird schliesslich

$$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t} = 0,217\,\frac{\varkappa}{C}\left(4,51 + 2\,log_{10}\,c_{H^{\cdot\cdot}} - log_{10}\,c_{Zn^{\cdot\cdot}}\right).$$

Allgemein hat man, wenn ε die Werthigkeit des aufzulösenden Metalles darstellt, bei 18° C.

$$-\frac{d\,c_M}{d\,t} = f\,\frac{\varkappa}{C}\left(\frac{0,058}{\varepsilon}\,log\,\frac{\gamma_{M^{\cdot\cdot}}}{c_{M^{\cdot\cdot}}} - 0,058\,log\,\frac{\gamma^2_{H^\cdot}}{c_{H^\cdot}} - \pi\right).$$

Dementsprechend, und weil die Ueberspannung auch für Blei nicht hinlänglich sicher bekannt ist, setzen die Genannten

$$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t} = 0,217\left(A + 2\ log\ c_{H^\cdot} - log_{Zn^{\cdot\cdot}}\right)\frac{\varkappa}{C}$$

und berechnen die Grössen A und C aus den Untersuchungen selbst. Wegen der Art der Ermittelung der Concentrationen $c_{H^\cdot}$ und $c_{Zn^{\cdot\cdot}}$ ist auf die Abhandlung zu verweisen. Durch Ausgleichung ihrer Beobachtungen finden sie: $A = 4,73$; $C = 0,255$.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse. Als Säure diente Salzsäure:

c_{HCl}	α_{HCl}	α_{ZnCl_2}	$c_{H^\cdot}$	$c_{Zn^{\cdot\cdot}}$	$\varkappa$	$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t}$ beob.	ber.	Diff.
0,05	0,939	0,756	0,0366	0,008 32	0,0150	0,050	0,050	0,000
0,1	0,915	0,706	0,0814	0,007 77	0,0322	0,130	0,128	+ 0,002
0,2	0,885	0,638	0,1633	0,007 02	0,0650	0,288	0,295	− 0,007
0,3	0,872	0,585	0,2520	0,006 44	0,0974	0,480	0,475	+ 0,005

Die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind sehr geringfügig. Freilich beträgt die Zahl der überschüssigen Bedingungsgleichungen nur zwei; es ist aber zu beachten, dass für die Grösse A fast die gleiche Zahl gefunden ist, die die unmittelbare Untersuchung ergab, so dass die Verhältnisse so liegen, als wenn drei überschüssige Gleichungen vorhanden wären.

Eine weitere Bestätigung der Theorie sehen die Genannten darin, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird, während doch die Reactionen ausserordentlich von der Temperatur abhängen. Denn ist jene Auflösung eine Folge der Localströme, so steht die geringe Aenderung durch die Temperatur von vornherein zu erwarten, da elektromotorische Kräfte und Leitfähigkeiten nur relativ wenig von der Temperatur beeinflusst werden.

Entsprechende Untersuchungen haben die Genannten[1]) für die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure ausgeführt. Hier ergab sich, wenn für C der obige Werth 0,255 angenommen wurde,

$$A = 6{,}868$$

und folgende Zusammenstellung:

$c_{H_2SO_4}$	$\alpha_{H_2SO_4}$	$\alpha_{Zn H_2SO_4}$	$c_{H^{\cdot}}$	$c_{Zn^{\cdot\cdot}}$	$\varkappa$	$-\frac{dc_{Zn}}{dt}$ beob.	ber.	Diff.
0,1	0,582	0,362	0,0518	0,0040	0,0205	0,131	0,117	+ 0,014
0,15	0,566	0,323	0,0787	0,0036	0,0309	0,196	0,187	+ 0,009
0,2	0,551	0,295	0,1042	0,0032	0,0408	0,264	0,257	+ 0,007
0,25	0,546	0,277	0,1305	0,0030	0,0510	0,321	0,331	— 0,010
0,3	0,541	0,256	0,1564	0,0028	0,0610	0,390	0,405	— 0,015
0,4	0,535	0,235	0,2081	0,0026	0,0810	0,528	0,558	— 0,030
0,5	0,529	0,212	0,2587	0,0023	0,1006	0,677	0,713	— 0,036

Es sind sechs überschüssige Bedingungen vorhanden. Der Gang in den Differenzen hätte durch geeignetere Ausgleichung fortgeschafft werden können. Aber auch so findet sich die Theorie hinlänglich bestätigt.

Das Beispiel spricht also zu Gunsten der Nernst'schen Anschauungsweise, denn hier ist Auflösung einer Elektrode unmittelbar mit Stromdurchgang in Verbindung gebracht.

Es ist nicht ohne Interesse, die Grösse der Lösungstension kennen zu lernen, sie schwankt von Null bis zu Millionen von Atmosphären. Folgende Zahlenreihe ist einer Arbeit des Herrn Bernhard Neumann[2]) entnommen. Die Tensionen sind in Atmosphären ausgedrückt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 182 (1903). — [2]) Ibid. **14**, 223 (1894).

Sie gelten für eine Temperatur von 17° C. und gegen eine Normallösung

Metall	Tension	Metall	Tension
Zink	$2{,}7 \times 10^{19}$	Blei	$3{,}1 \times 10^{-8}$
Cadmium	$7{,}4 \times 10^{6}$	Wasserstoff	$2{,}7 \times 10^{-3}$
Thallium	$2{,}1 \times 10^{3}$	Kupfer	$1{,}3 \times 10^{-19}$
Eisen	$3{,}2 \times 10^{4}$	Quecksilber	$3{,}1 \times 10^{-16}$
Kobalt	$5{,}2 \times 10^{0}$	Silber	$6{,}4 \times 10^{-17}$
Nickel	$3{,}5 \times 10^{0}$	Palladium	$4{,}0 \times 10^{-36}$

Zu ähnlichen Zahlen ist Herr Harry C. Jones[1]) gelangt. So giebt er für Magnesium den Betrag 10^{44}, für Aluminium 10^{13}. Er findet noch, dass die Lösungstension der Metalle vom Lösungsmittel ihrer Salze abhängt, und weist dieses insbesondere für Silber nach.

b) Theorie von Planck. Diffusions(Ueberführungs)-potentiale.

Wir kommen nunmehr zu der sehr allgemeinen Theorie des Herrn Planck[2]). Diese Theorie betrifft die Diffusions(Ueberführungs)-potentiale. Auch dieser Forscher legt die van't Hoff'sche Anschauung von dem Verhalten der Stoffe in Lösung zu Grunde und er nimmt an, dass die Verdünnung des Elektrolyts so weit getrieben sei, dass der noch etwa undissociirte Theil nicht für die Berechnung in Betracht kommt.

Auf jedes Ion in der Lösung wirken zwei Kräfte, die elektrische Kraft der freien Elektricität und der osmotische Druck. Erstere Wirkung hängt ab von dem Gefälle des Potentials, letztere von dem des Druckes. Bedeutet p den osmotischen Druck, der auf eine Ionmolekel in der Lösung wirkt, π den gleichen Druck, wenn die Lösung in der Raumeinheit eine solche Molekel enthält, so ist die Zahl Molekeln gleicher Art im Raumelement $d\tau$ nach dem Avogadro'schen Gesetz bei gleichbleibender Temperatur

$$1)\qquad dN = \frac{p}{\pi}\, d\tau.$$

Bezeichnet also V das Potential der freien Ladungen und X irgend eine Richtung, so giebt die Grösse

$$2)\qquad X = -\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x} \frac{p}{\pi}\, d\tau$$

die auf jene Molekeln in Richtung von x wirkende elektrostatische Kraft. Die osmotische Kraft auf diese Molekeln ist

$$3)\qquad \Pi = -\frac{\partial p}{\partial x}\, d\tau,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 349 (1894). — [2]) Wiedem. Ann. 39, 161 (1890).

also beträgt die gesammte Kraft

$$4)\qquad \overline{X} = -\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right) d\tau.$$

Nun sei v die Geschwindigkeit einer Molekel in der Richtung x unter dem Einfluss einer Kraft Eins, dq bedeute ein Flächenelement, dt ein Zeitelement, so gehen in diesem Zeitelement dt durch dieses Flächenelement dq nach der Richtung x

$$5')\qquad d\overline{N} = -v\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right) dq\, dt.$$

Molekeln. Also ist auf Flächeneinheit und Zeiteinheit bezogen

$$5)\qquad \overline{N} = -v\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right).$$

Jede dieser gleich gearteten Molekeln führt die Elektricitätsmenge εe mit sich, daher ist die gesammte mit diesen Molekeln in der Richtung x strömende Elektricität

$$6)\qquad \overline{i_x} = -\varepsilon e v\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right).$$

Nunmehr unterscheiden wir die verschiedenen Ionengattungen durch Ziffern und die positiven Ionen von den negativen durch Punkt und Accent, wie auch bisher.

Die gesammte, durch eine Flächeneinheit in der Zeiteinheit nach der Richtung der wachsenden x gehende Zahl Molekeln wird dann zu Folge Gleichung 5):

$$6_1')\quad N = -\sum v^{\cdot}_{\varkappa}\left(\frac{\partial p^{\cdot}_{\varkappa}}{\partial x} + \frac{p^{\cdot}_{\varkappa}}{\pi^{\cdot}_{\varkappa}}\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} e^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial x}\right) - \sum v'_{\varkappa}\left(\frac{\partial p'_{\varkappa}}{\partial x} + \frac{p'_{\varkappa}}{\pi'_{\varkappa}}\varepsilon'_{\varkappa} e'_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial x}\right),$$

und die gesammte Stromstärke in Richtung von x

$$7_1)\qquad i_x = -\sum\left(\frac{1}{\pi^{\cdot}}\varepsilon^{\cdot 2}_{\varkappa} e^{\cdot 2}_{\varkappa} v^{\cdot}_{\varkappa} + \frac{1}{\pi'}\varepsilon'^{2}_{\varkappa} e'^{2}_{\varkappa} v'_{\varkappa}\right)\frac{\partial V}{\partial x}$$
$$-\sum\left(\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} e^{\cdot}_{\varkappa} v^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial p^{\cdot}_{\varkappa}}{\partial x} + \varepsilon'_{\varkappa} e'_{\varkappa} v'_{\varkappa}\frac{\partial p'_{\varkappa}}{\partial x}\right).$$

Hierin ist $e^{\cdot}_{\varkappa} = -e'_{\varkappa} = e$ und $\pi^{\cdot}_{\varkappa} = \pi'_{\varkappa} = \overline{R}\vartheta$, letzteres nach dem Avogadro'schen Gesetz. Für $\overline{R}\vartheta$ schreiben wir γ und bekommen

$$6_2')\qquad N = -\frac{e}{\gamma}\frac{\partial V}{\partial x}\sum(\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} v^{\cdot}_{\varkappa} p^{\cdot}_{\varkappa} - \varepsilon'_{\varkappa} v'_{\varkappa} p'_{\varkappa})$$
$$-\sum\frac{\partial}{\partial x}(v^{\cdot}_{\varkappa} p^{\cdot}_{\varkappa} + v'_{\varkappa} p'_{\varkappa}) - \sum\left(p^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial v^{\cdot}_{\varkappa}}{\partial x} - p'_{\varkappa}\frac{\partial v'_{\varkappa}}{\partial x}\right),$$

$$8)\qquad i_x = -\frac{e^2}{\gamma}\frac{\partial V}{\partial x}\left(\sum\varepsilon^{\cdot 2}_{\varkappa} v^{\cdot}_{\varkappa} p^{\cdot}_{\varkappa} + \sum\varepsilon'^{2}_{\varkappa} v'_{\varkappa} p'_{\varkappa}\right)$$
$$-e\frac{\partial}{\partial x}\left(\sum\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} v^{\cdot}_{\varkappa} p^{\cdot}_{\varkappa} - \sum\varepsilon'_{\varkappa} v'_{\varkappa} p'_{\varkappa}\right) + e\left(\sum\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} p^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial v^{\cdot}_{\varkappa}}{\partial x} - \sum\varepsilon'_{\varkappa} p'_{\varkappa}\frac{\partial v'_{\varkappa}}{\partial x}\right).$$

Der Factor von $-\frac{\partial V}{\partial x}$ ist nichts anderes als die Leitfähigkeit (S. 580), denn die p sind alle in gleicher Weise proportional den Concentrationen und γ.

Herr Planck betrachtet den Fall, dass alle Ionen gleichwerthig sind, ferner sieht er die Geschwindigkeiten der Ionen als überall gleich gross an. Setzt man dann

$$\Sigma v^{\cdot}_{\varkappa} p^{\cdot}_{\varkappa} = U^{\cdot}, \quad \Sigma v'_{\varkappa} p'_{\varkappa} = U', \tag{9}$$

so wird

$$N = -\frac{\varepsilon e}{\gamma}(U^{\cdot} - U')\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(U^{\cdot} + U'), \tag{6$_3'$}$$

$$i_x = -\frac{\varepsilon^2 e^2}{\gamma}(U^{\cdot} + U')\frac{\partial V}{\partial x} - \varepsilon e \frac{\partial (U^{\cdot} - U')}{\partial x}. \tag{10}$$

Das zweite Glied trägt den Concentrationsungleichheiten Rechnung.

Zwischen den Grössen p und V bestehen besondere Gleichungen. In bekannter Weise folgt aus der Gleichung 4), dass die Aenderung des osmotischen Druckes p im Raumelement $d\tau$ während der Zeit dt ist einerseits

$$v\left\{\varDelta p + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\right\}d\tau\, dt,$$

und andererseits auch gleich $\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial t}\,d\tau\, dt$. Also wird allgemein

$$\frac{\partial p^{\cdot}_{\varkappa}}{\partial t} = v^{\cdot}_{\varkappa}\gamma\left\{\varDelta p^{\cdot}_{\varkappa} + \frac{\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p^{\cdot}_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\right\}, \ \varkappa = 1, 2, 3, \ldots, \tag{11}$$

$$\frac{\partial p'_{\varkappa}}{\partial t} = v'_{\varkappa}\gamma\left\{\varDelta p'_{\varkappa} - \frac{\varepsilon^{\cdot}_{\varkappa} e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p'_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p'_{\varkappa}\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p'_{z}\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\right\}, \ \varkappa = 1, 2, 3, \ldots, \tag{12}$$

so viele Gleichungen, als Ionen bestehen.

Ausserdem gilt für die Grösse V die Laplace-Poisson'sche Gleichung. Bezeichnen wir die Dielektricitätsconstante an irgend einer Stelle innerhalb der Lösung mit $\mathfrak{D}$, so ist

$$\mathfrak{D}\varDelta V = -4\pi\lambda^2\varrho, \tag{13}$$

woselbst ϱ die Dichte der freien Elektricität an der Stelle x, y, z bedeutet und $\lambda^2 = 3 \times 10^{10}(\mathrm{cm}^{+1}\,\mathrm{sec}^{-1})$ ist, falls ϱ in elektromagnetischen Einheiten ausgedrückt wird. Für ϱ aber haben wir, da nur die Ionen Träger von Elektricität sind,

$$\varrho = \frac{e}{\gamma}(\varepsilon^{\cdot}_1 p^{\cdot}_1 + \varepsilon^{\cdot}_2 p^{\cdot}_2 + \cdots - \varepsilon'_1 p'_1 - \varepsilon'_2 p'_2 - \cdots). \tag{14}$$

Also

$$15)\quad \mathfrak{D}\,\Delta V = -4\pi\lambda^2 \frac{e}{\gamma}(\varepsilon_1^{\cdot} p_1^{\cdot} + \varepsilon_2^{\cdot} p_2^{\cdot} + \cdots - \varepsilon_1' p_1' - \varepsilon_2' p_2' - \cdots).$$

Aus dieser Gleichung kann man mit Hülfe der Gleichungen unter 11) und 12) die Grössen p eliminiren. Indem die v als von x, y, z unabhängig angesehen werden, erhält man zu Folge 9) und 11) für alle gleichwerthigen Ionen

$$16)\quad \frac{1}{\gamma}\sum\frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial t} = \Delta U^{\cdot} + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(U^{\cdot}\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(U^{\cdot}\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(U^{\cdot}\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right],$$

$$17)\quad \frac{1}{\gamma}\sum\frac{\partial p_x'}{\partial t} = \Delta U' - \frac{\varepsilon e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(U'\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(U'\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(U'\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right],$$

also durch Subtraction

$$18)\quad \frac{1}{\gamma}\left(\sum\frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial t} - \sum\frac{\partial p_x'}{\partial t}\right) = \Delta(U^{\cdot} - U') + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left[(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V}{\partial z}\right]\right),$$

und zu Folge Gleichung 15)

$$19)\quad -\frac{\mathfrak{D}}{4\pi\lambda^2}\frac{\partial\Delta V}{\partial t} = \varepsilon e\left\{\Delta(U^{\cdot} - U') + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left[(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V}{\partial z}\right]\right)\right\}.$$

als Differentialgleichung für V, wenn die Functionen $U^{\cdot} - U'$ und $U^{\cdot} + U'$ bekannt sind. Ist die Function V ermittelt, so ergeben sich aus den Gleichungen 11) und 12) die Grössen $p^{\cdot}$ und p' und damit die ihnen proportionalen Concentrationen.

Die Gleichungen 8), 11), 12), 15) bestehen unter allen Umständen, die 10), 16), 17), 18), 19) nur, wenn die Ionengeschwindigkeiten allein von der Art der Ionen abhängen, nicht von den Coordinaten (also nicht von den Concentrationen) und wenn alle Ionen gleiche Valenz haben. Von der letzteren Bedingung kann man die Gleichungen freilich frei machen, wenn man statt der durch die Gleichungen unter 9) definirten Funtionen $U^{\cdot}$, U' die folgenden einführt:

$$20)\quad W^{\cdot} = \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot},\quad W' = \Sigma\,\varepsilon_x'^{2} v_x' p_x'.$$

$$21)\quad \overline{W}^{\cdot} = \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot},\quad \overline{W}' = \Sigma\,\varepsilon_x' v_x' p_x'.$$

Die Gleichung 10) geht dann über in

$$10')\quad i_x = -\frac{e^2}{\gamma}(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial x} - e\frac{\partial(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial x}$$

und die Gleichung 19) ergiebt:

$$19') \quad -\frac{\mathfrak{D}}{4\pi\lambda^2}\frac{\partial \Delta V}{\partial t} = \Delta(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}') + \frac{e}{\gamma}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial z}\right]\right).$$

Hat die Dichte der freien Elektricität ihren dauernden Werth erreicht, was in allen praktischen Fällen ausserordentlich rasch geschieht, so wird die Gleichung 19'), um zunächst diese allgemeinere zu behalten, einfacher:

$$22) \quad 0 = \frac{\gamma}{e}\Delta(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}') + \frac{\partial}{\partial x}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial z}\right]$$

und hieraus folgt nach dem Green'schen Satz (Bd. 1, S. 46):

$$23) \quad \int dq\left[\frac{\gamma}{e}\frac{\partial(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial \nu} + (W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial \nu}\right] = 0,$$

woselbst ν die Normale zu dq ist. Unter Benutzung der Gleichung 10') ergiebt sich dann:

$$24) \quad \int i_\nu dq = 0,$$

die bekannte Beziehung für stationäre Strömung.

Da λ sehr gross ist, muss ϱ im Inneren der Lösung sehr klein sein, was wohl besser als Erfahrungssatz anzusehen sein möchte. Aus der Gleichung 14) folgt dann:

$$25) \quad \varepsilon_1^{\cdot} p_1^{\cdot} + \varepsilon_2^{\cdot} p_2^{\cdot} + \cdots = \varepsilon_1' p_1' + \varepsilon_2' p_2' + \cdots$$

Von dieser Gleichung haben wir im Voraufgehenden immer Gebrauch gemacht. Sie giebt ja, wenn die p in gleicher Weise den Concentrationen proportional sind, unsere Gleichung 14) auf S. 577.

Herr Planck berechnet sodann die Energieumsätze. Vernachlässigt wird die innere elektrostatische Energie wegen Geringfügigkeit der inneren Ladungen. Sodann die „elektromoleculare" Energie (Bd. 3, 1, S. 369) aus der etwaigen Wirkung zwischen Substanz und Elektricität. Ferner die potentielle Energie der Ionen wie bei Gasen, indem Unabhängigkeit der Bewegungen dieser Ionen von einander angenommen wird. Endlich auch die kinetische Energie der geordneten Bewegung der Ionen im Strome, weil diese Bewegung selbst, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur eine sehr langsame ist. Es kommen also lediglich die Strömungsenergieen in Frage.

Die elektrische Stromenergie, welche in der Zeit dt durch ein Flächenelement dq in Richtung der Normale in den Raum $d\tau$ eintritt, ist (Bd. 3, 1, S. 196) gleich $i_\nu V dt dq$. Für die Osmotische haben wir

in gleicher Weise für irgend eine Ionenart $p\overline{N}_\nu \frac{1}{a} dt dq$, indem $\overline{N}_\nu$ die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit senkrecht zu dieser unter dem Druck p gehende Zahl Ionen der betreffenden Gattung bedeutet. Darin ist noch a die Zahl Ionen der betreffenden Art in einer Raumeinheit. Da diese Zahl $\frac{p}{\gamma}$ beträgt, erhält man für die eintretende osmotische Energie $\gamma \overline{N}_\nu dt dq$. Und so wird die gesammte Energieänderung durch diese Ionen:

$$26)\qquad dA = (\gamma \overline{N}_\nu + i_\nu V) dt dq$$

und für alle Ionengattungen zusammen, nun ausgedehnt über die ganze Fläche q und genommen für die Zeiteinheit:

$$27)\qquad A = \int (i_\nu V + \gamma \Sigma \overline{N}_\nu) dq.$$

Zu Folge der Gleichung unter 5) ist

$$28)\qquad \Sigma \overline{N}_\nu = -\Sigma v^{\cdot}_x \left(\frac{\partial p^{\cdot}_x}{\partial \nu} + \frac{p^{\cdot}_x}{\gamma} \varepsilon^{\cdot}_x e \frac{\partial V}{\partial \nu}\right) - \Sigma v'_x \left(\frac{\partial p'_x}{\partial \nu} - \frac{p'_x}{\gamma} \varepsilon'_x e \frac{\partial V}{\partial \nu}\right).$$

Sind die v wieder constant, von x, y, z unabhängig, so hat man

$$29_1)\qquad \Sigma \overline{N}_\nu = -\gamma \frac{\partial}{\partial \nu} (\Sigma p^{\cdot}_x v^{\cdot}_x + \Sigma p'_x v'_x) - \frac{e}{\gamma} \frac{\partial V}{\partial \nu} (\Sigma \varepsilon^{\cdot}_x v^{\cdot}_x p^{\cdot}_x - \Sigma \varepsilon'_x v'_x p'_x),$$

also nach 9) und 21):

$$29_2)\qquad \Sigma \overline{N}_\nu = -\frac{\partial (U^{\cdot} + U')}{\partial \nu} - \frac{e}{\gamma} \frac{\partial V}{\partial \nu} (W^{\cdot} - \overline{W}'),$$

welche Formel auch gilt, wenn die Ionen ungleichwerthig sind.

Der Werth von i_ν ist aus Gleichung 10′) zu entnehmen. Hiernach bekommt man

$$30_1)\qquad i_\nu V + \gamma \Sigma \overline{N}_\nu = -V\left(\frac{e^2}{\gamma} (W^{\cdot} + W') \frac{\partial V}{\partial \nu} + e \frac{\partial (\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial \nu}\right) - \gamma \frac{\partial}{\partial \nu} (U^{\cdot} + U') - e (W^{\cdot} - \overline{W}') \frac{\partial V}{\partial \nu}$$

oder

$$30_2)\qquad i_\nu V + \gamma \Sigma \overline{N}_\nu = -\gamma \frac{\partial (U^{\cdot} + U')}{\partial \nu} - \frac{e^2}{2\gamma} (W^{\cdot} + W') \frac{\partial V^2}{\partial \nu} - e \frac{\partial [V(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')]}{\partial \nu}$$

und

$$31)\qquad A = -\int \left\{ \gamma \frac{\partial (U^{\cdot} + U')}{\partial \nu} + \frac{e^2}{2\gamma} (W^{\cdot} + W') \frac{\partial V^2}{\partial \nu} + e \frac{\partial [V(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')]}{\partial \nu} \right\} dq.$$

Herr Planck berechnet diese Energie noch in anderer Weise, indem er den durch die Bewegung in Folge der elektrostatischen Kräfte erzeugten Theil als „Reibungswärme", den zweiten aus der Bewegung in Folge der osmotischen Drucke resultirenden als „Compressions- (bezw. Dilatationswärme") auffasst. Er zeigt, dass beide Berechnungsarten zu dem gleichen Ergebniss führen.

Für gleichwerthige Ionen haben wir übrigens

$$32)\qquad A = -\int\left\{\gamma \frac{\partial(U^{\cdot}+U')}{\partial \nu} + \frac{\varepsilon^2 e^2}{2\gamma}(U^{\cdot}+U')\frac{\partial V^2}{\partial \nu} + \varepsilon e \frac{\partial[V(U^{\cdot}-U')]}{\partial \nu}\right\} dq.$$

So weit die allgemeine Theorie des Herrn Planck. Wir betrachten nun mit ihm einige besondere Fälle. Es sei x die Richtung des Stromes und alle Grössen sollen nur von dieser Richtung abhängen. Nach Gleichung 10') ist das Potentialgefälle innerhalb der Lösung:

$$33)\qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{e}\frac{\frac{\partial(\overline{W}^{\cdot}-\overline{W}')}{\partial x}}{W^{\cdot}+W'} + \frac{\gamma}{e^2}\frac{i}{W^{\cdot}+W'}$$

und für gleichwerthige Ionen:

$$34)\qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{\frac{\partial(U^{\cdot}-U')}{\partial x}}{U^{\cdot}+U'} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2 e^2}\frac{i}{U^{\cdot}+U'}.$$

Im stromlosen Zustande, bei offener Kette, gehen diese Ausdrücke über in:

$$35)\qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{e}\frac{\frac{\partial(\overline{W}^{\cdot}-\overline{W}')}{\partial x}}{W^{\cdot}+W'},$$

$$36)\qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{\frac{\partial(U^{\cdot}-U')}{\partial x}}{U^{\cdot}+U'}.$$

Zu derselben Beziehung führt die Gleichung 22) nach einmaliger Integration und Beachtung der Gleichung 10').

Wir nehmen ein binäres Elektrolyt mit zwei gleichwerthigen Ionen. Es ist dann:

$$U^{\cdot} = p^{\cdot} v^{\cdot}, \quad U' = p' v',$$

also da zu Folge 25):

$$p^{\cdot} = p' = p$$

ist, für offenen Stromkreis:

$$37)\qquad \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{v^{\cdot}-v'}{v^{\cdot}+v'}\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial x}$$

und

$$38)\qquad V^{(2)} - V^{(1)} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Rechnen wir auf Concentrationen um und beachten die Gleichungen unter 11), S. 576, so geht die Formel über in:

$$39)\qquad V^{(2)} - V^{(1)} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{L^{\cdot} - L'}{L^{\cdot} + L'}\log\frac{c^{(2)}}{c^{(1)}} = \frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{l^{\cdot} - l'}{l^{\cdot} + l'}\log\frac{c^{(1)}}{c^{(2)}}.$$

Die c sind die Concentrationen des Kation an denjenigen Stellen, zwischen welchen die Potentialdifferenz $V^{(2)} - V^{(1)}$ herrscht. Das ist die uns schon bekannte Nernst'sche Formel (S. 915, Gleichung 13) für das Ueberführungspotential zwischen zwei Theilen einer Lösung, indem $\gamma = \overline{R}\vartheta$ anzusetzen ist.

Die Gleichung 11) ergiebt mit Gleichung 37):

$$40)\qquad \frac{\partial p^{\cdot}}{\partial t} = \gamma v^{\cdot}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right) = \gamma\frac{2v^{\cdot}v'}{v^{\cdot} + v'}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}.$$

Das ist die Nernst'sche Diffusionsgleichung für das Elektrolyt, die schon Bd. 2, S. 126 ff. entwickelt und an Herrn Nernst's Untersuchungen geprüft worden ist. Dort sind auch die Erweiterungen mitgetheilt, die der genannte Forscher seiner Theorie verliehen hat.

Die Dichte der freien Elektricität innerhalb der Lösung ergiebt sich bei offenem Element aus der Gleichung 13) und 37) zu:

$$41)\qquad \varrho = -\frac{\mathfrak{D}}{4\pi\lambda^2}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = +\frac{\gamma\mathfrak{D}}{4\pi\varepsilon e\lambda^2}\frac{1}{p}\left[\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2\right]\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}.$$

Wir können bei hinreichender Dissociation der Lösung, da die osmotischen Drucke den Concentrationen proportional sind, auch schreiben:

$$42)\qquad \varrho = \frac{\overline{R}\vartheta\mathfrak{D}}{4\pi\varepsilon e\lambda^2}\frac{l^{\cdot} - l'}{l^{\cdot} + l'}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x}\right).$$

Für ein constantes Gefälle der Concentration ist:

$$43)\qquad \varrho = \frac{\overline{R}\vartheta\mathfrak{D}}{4\pi\varepsilon e\lambda^2}\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2\frac{1 - \frac{l^{\cdot}}{l'}}{1 + \frac{l^{\cdot}}{l'}}.$$

Herr Planck nimmt als Beispiel eine Salzsäurelösung, deren Ionenconcentration sich für je 1 cm um 0,001 Grammmolekel ändert. An der Stelle, wo die Concentration gerade 0,001 Molekel im Cubikcentimeter beträgt, hat man $\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x} = 1$. Bei 18° ist in absoluten Einheiten $\overline{R}\vartheta = 2{,}414 \times 10^{10}$; für e wird in elektromagnetischen Einheiten 9628 angesetzt (statt 9654, wie hier immer benutzt), für $\mathfrak{D}$ die Zahl 80, während $\lambda = 3 \times 10^{10}$ sein soll. Endlich nimmt er nach Herrn

F. Kohlrausch $\frac{l^{\cdot}}{l'} = \frac{272}{54}$. So berechnet er $\varrho = -1{,}186 \times 10^{-14}$. An der bezeichneten Stelle befänden sich also im Cubikcentimeter durchschnittlich nur etwa 10^{-14} elektromagnetische Einheiten, also 10^{-13} Coulombs freie negative Elektricität, das ist unendlich wenig gegen die Ladung eines Ion.

Weiter haben wir noch für die Zahl positiver und negativer Ionen, die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit in Richtung des Stromes gehen, nach Gleichung $6_3'$):

$$44_1)\qquad N = -\frac{\varepsilon e}{\gamma}\, p\,(v^{\cdot} - v')\,\frac{\partial V}{\partial x} - (v^{\cdot} + v')\,\frac{\partial p}{\partial x},$$

und da nach Gleichung 34) bei geschlossenem Stromkreis sein muss:

$$45)\qquad \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e}\,\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}\,\frac{1}{p}\,\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\gamma}{\varepsilon^2 e^2}\,\frac{1}{v^{\cdot} + v'}\,\frac{i}{p},$$

so bekommt man

$$44_2)\qquad N = -\frac{4\,v^{\cdot} v'}{v^{\cdot} + v'}\,\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon e}\,\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}\, i.$$

Das erste Glied ist das Diffusionsglied und in dieser Form von Herrn Nernst angegeben. Das zweite ist das Stromglied. Beide sind uns schon bekannt.

Für die entwickelte Wärme ergiebt sich nach leichter Umrechnung aus Gleichung 32) in mechanischen Einheiten:

$$46)\qquad A = \gamma\,\frac{4\,v^{\cdot} v'}{v^{\cdot} + v'}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_2 - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_1\right] + \frac{\gamma}{\varepsilon e}\,\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}\, i \log\frac{p_2}{p_1} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2 e^2}\,\frac{1}{v^{\cdot} + v'}\int\frac{dx}{p}\, i^2.$$

Der genannte Forscher sagt: „Der erste Theil ist unabhängig vom Strome, positiv oder negativ, und entspricht der osmotischen Arbeit. Sein Werth hängt nur ab von der Zu- oder Abnahme der Gesammtzahl der Ionen. Der zweite Theil ist proportional der Stromintensität, positiv oder negativ, und rührt her von der Ueberwindung der in der Lösung bestehenden elektrischen Spannungen. Der dritte Theil endlich ist positiv und giebt die Joule'sche Wärme." Damit ist der Fall einer einzigen Lösung erschöpft.

Herr Planck hat auch den Fall zweier Lösungen behandelt, erst wenn die beiden Lösungen das gleiche Elektrolyt enthalten, später[1]), wenn die Elektrolyte in ihnen verschieden sind. Wir wenden uns sogleich diesem allgemeineren Falle zu. Es seien zwei Lösungen gegeben, die sich berühren. Innerhalb jeder der beiden Lösungen, bis in die Nähe

---

[1]) Wiedem. Ann. 40, 561 (1890).

der Berührungsfläche, seien alle osmotischen Drucke, alle Concentrationen von x unabhängig. An der Berührungsfläche wird ein allmählicher Uebergang der beiden Lösungen in einander vorausgesetzt. Die Dicke der Schicht, innerhalb deren dieser Uebergang stattfindet, sei gleich δ. Dann wird jedes p nur innerhalb dieser Schicht, von $x = 0$ bis $x = \delta$, mit x variabel sein. Es wird angenommen, dass in dieser Schicht sich sehr rasch ein stationärer Zustand herstellt, so dass darin die p nur von x, nicht von t abhängen. Von Aenderung durch Diffusion ist also abgesehen. Die Gleichungen 11) und 12) sind zu beiden Seiten der Schicht identisch erfüllt. Innerhalb der Schicht aber geben sie für positive und negative Ionen:

$$47)\qquad 0 = \gamma \frac{\partial^2 \dot{p}_\varkappa}{\partial x^2} + \dot{\varepsilon}_\varkappa e \frac{\partial}{\partial x}\left(\dot{p}_\varkappa \frac{\partial V}{\partial x}\right), \quad \varkappa = 1, 2, 3 \ldots,$$

$$48)\qquad 0 = \gamma \frac{\partial^2 p'_\varkappa}{\partial x^2} - \varepsilon'_\varkappa e \frac{\partial}{\partial x}\left(p'_\varkappa \frac{\partial V}{\partial x}\right), \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots,$$

oder nach einmaliger Integration:

$$49)\qquad \dot{C}_\varkappa = \gamma \frac{\partial \dot{p}_\varkappa}{\partial x} + \dot{\varepsilon}_\varkappa e \dot{p}_\varkappa \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots,$$

$$50)\qquad C'_\varkappa = \gamma \frac{\partial p'_\varkappa}{\partial x} - \varepsilon'_\varkappa e p'_\varkappa \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots$$

Die weitere Behandlung hat Herr **Planck** nur für den Fall gleichwerthiger Ionen durchgeführt. Setzt man:

$$51)\qquad \Sigma \dot{C}_\varkappa = \dot{C}, \quad \Sigma C'_\varkappa = C',$$

$$52)\qquad \Sigma \dot{p}_\varkappa = \Sigma p'_\varkappa = p,$$

so folgt durch Addition:

$$53)\qquad \dot{C} = \gamma \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon e p \frac{\partial V}{\partial x},$$

$$54)\qquad C' = \gamma \frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon e p \frac{\partial V}{\partial x},$$

also

$$55)\qquad \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\dot{C} + C'}{2\gamma},$$

$$56)\qquad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\dot{C} - C'}{2\varepsilon e p}.$$

Aus der Integration von Gleichung 55) folgt:

$$57)\qquad p = \frac{\dot{C} + C'}{2\gamma} x + \Gamma,$$

wo Γ eine Constante bedeutet. Nennen wir die Werte von p zu beiden Seiten der Schicht für $x = 0$ und $x = \delta$ bezw. $p^{(1)}$ und $p^{(2)}$, so dass

$$58)\qquad p^{(1)} = \Gamma, \quad p^{(2)} = \frac{\dot{C} + C'}{2\gamma}\delta + \Gamma$$

ist, so folgt also

59) $$p = \frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta} x + p^{(1)}.$$

Hiernach wird aus 56):

60) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2\varepsilon e[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}$$

und durch Integration von $x = 0$ bis $x = \delta$:

61) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2\varepsilon e(p^{(2)} - p^{(1)})} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Das also ist die Potentialdifferenz der beiden Lösungen gegen einander. Aber, um es nochmals hervorzuheben, nur, wenn die Ionen alle die gleiche Valenz Eins besitzen.

Wir erweitern hier die Gleichungen zunächst für den so oft stattfindenden Fall, dass die positiven Ionen andere Valenz haben als die negativen. Die Valenz jener nennen wir $\varepsilon^{\cdot}$, die Valenz dieser ε'. Wir haben dann, da $\varepsilon^{\cdot}\Sigma p^{\cdot} = \varepsilon'\Sigma p'$ ist, wenn wir diese Grösse mit P bezeichnen, an Stelle der Gleichungen 53) und 54):

53') $$C^{\cdot} = \gamma \frac{\partial \Sigma p_x^{\cdot}}{\partial x} + eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

54') $$C' = \gamma \frac{\partial \Sigma p_x'}{\partial x} - eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

woraus folgt:

62) $$\Sigma(p_x^{\cdot} + p_x') = \frac{\Sigma\left(p_x^{\cdot(2)} + p_x'^{(2)} - p_x^{\cdot(1)} - p_x'^{(1)}\right)}{\gamma} x + \Sigma\left(p_x^{\cdot(1)} + p_x'^{(1)}\right),$$

oder, indem

63) $$\Sigma(p_x^{\cdot} + p_x') = 2p$$

gesetzt wird,

64) $$p = \frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta} x + p^{(1)},$$

wie früher.

Ferner ist auch:

$53_1''$) $$\varepsilon^{\cdot}C^{\cdot} = \gamma\frac{\partial P}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot}eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

$54_1''$) $$\varepsilon'C' = \gamma\frac{\partial P}{\partial x} - \varepsilon'eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

also, indem

65) $$\varepsilon^{\cdot}C^{\cdot} = \mathfrak{C}^{\cdot}, \quad \varepsilon'C' = \mathfrak{C}'$$

gesetzt wird,

$53_2''$) $$\mathfrak{C}^{\cdot} = \gamma\frac{\partial P}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot}eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

$54_2''$) $$\mathfrak{C}' = \gamma\frac{\partial P}{\partial x} - \varepsilon'eP\frac{\partial V}{\partial x}.$$

Hieraus folgt:

66) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}'}{e(\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon')P}.$$

Es ist aber

67) $$\Sigma p^{\cdot}_{x} = \frac{P}{\varepsilon^{\cdot}}, \quad \Sigma p'_{x} = \frac{P}{\varepsilon'}; \quad \Sigma(p^{\cdot}_{x} + p'_{x}) = P\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'} = 2\,p,$$

somit nach 64):

68) $$P = \frac{2\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\left(\frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta}x + p^{(1)}\right).$$

So bekommen wir:

69) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{(\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}')\delta}{2\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon' e[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}.$$

Die Integration ergiebt:

70) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{(\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}')\delta}{2\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon' e(p^{(2)} - p^{(1)})}\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Setzt man entsprechend einer Bezeichnung des Herrn Planck:

71) $$\left(\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\right)^{\frac{(\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}')\delta}{(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}\,\frac{1}{2\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}} = \xi,$$

so wird hiernach

72) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\gamma}{e}\log\xi$$

Nach dem Genannten bestimmt sich nun die Grösse $\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}'$ in sehr eigenartiger Weise. Multiplicirt man die Gleichung unter 49) mit $\varepsilon^{\cdot}v^{\cdot}_{x}$ und addirt für alle x, und verfährt entsprechend mit der Gleichung unter 50), so wird:

73) $$\varepsilon^{\cdot}\Sigma v^{\cdot}_{x}C^{\cdot}_{x} = \varepsilon^{\cdot}\gamma\frac{\partial}{\partial x}(\Sigma v^{\cdot}_{x}p^{\cdot}_{x}) + \varepsilon^{\cdot 2}e\frac{\partial V}{\partial x}\Sigma v^{\cdot}_{x}p^{\cdot}_{x}$$
$$= \varepsilon^{\cdot}\gamma\frac{\partial U^{\cdot}}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot 2}eU^{\cdot}\frac{\partial V}{\partial x},$$

74) $$\varepsilon'\Sigma v'_{x}C'_{x} = \varepsilon'\gamma\frac{\partial}{\partial x}(\Sigma v'_{x}p'_{x}) - \varepsilon'^{2}e\frac{\partial V}{\partial x}\Sigma v'_{x}p'_{x}$$
$$= \varepsilon'\gamma\frac{\partial U'}{\partial x} - \varepsilon'^{2}eU'\frac{\partial V}{\partial x}.$$

Andererseits ist zu Folge der Gleichungen 35), 20) und 21):

75) $$\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\gamma}{e}\,\frac{\frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon^{\cdot}\Sigma v^{\cdot}_{x}p^{\cdot}_{x} - \varepsilon'\Sigma v'_{x}p'_{x})}{\varepsilon^{\cdot 2}\Sigma v^{\cdot}_{x}p^{\cdot}_{x} + \varepsilon'^{2}\Sigma v'_{x}p'_{x}},$$

also ergiebt sich aus 73) und 74):

76) $$\varepsilon^{\cdot}\Sigma v^{\cdot}_{x}C^{\cdot}_{x} = \varepsilon'\Sigma v'_{x}C'_{x},$$

oder nach Gleichung 65):

$$77)\qquad \Sigma v^{\bullet}_{x}\mathfrak{C}^{\bullet}_{x} = \Sigma v'_{x}\mathfrak{C}'_{x} = \mathfrak{C}.$$

Die Grösse $\mathfrak{C}$ ist eine neue Constante.

Hiernach geben die Gleichungen 73) und 74) nach Einführung des Werthes von $\frac{\partial V}{\partial x}$ aus Gleichung 69)

$$78)\qquad \mathfrak{C} = \varepsilon^{\bullet}\gamma\frac{\partial U^{\bullet}}{\partial x} + \varepsilon^{\bullet 2}U^{\bullet}\frac{(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta}{2\varepsilon^{\bullet}\varepsilon'[(p^{(2)}-p^{(1)})x+\delta]},$$

$$79)\qquad \mathfrak{C} = \varepsilon'\gamma\frac{\partial U'}{\partial x} - \varepsilon'^{2}U'\frac{(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta}{2\varepsilon^{\bullet}\varepsilon'[(p^{(2)}-p^{(1)})x+\delta]}.$$

Aus der Integration der ersten Gleichung folgt

$$80)\qquad \varepsilon^{\bullet}U^{\bullet} = \frac{2\mathfrak{C}[(p^{(2)}-p^{(1)})x+p^{(1)}\delta]}{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})+\frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta} + L^{\bullet}[(p^{(2)}-p^{(1)})x+p^{(1)}\delta]^{-\frac{\varepsilon^{\bullet}}{2\varepsilon^{\bullet}\varepsilon'}\frac{\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}'}{\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})}\delta}.$$

$L^{\bullet}$ ist die Integrationsconstante. Nennen wir die Werthe von $U^{\bullet}$ für $x = 0$ und $x = \delta$ bezw. $U^{\bullet(1)}$, $U^{\bullet(2)}$, so wird

$$81)\qquad \varepsilon^{\bullet}U^{\bullet(1)} = \frac{2\mathfrak{C}p^{(1)}\delta}{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})+\frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta} + L^{\bullet}(p^{(1)}\delta)^{-\frac{\varepsilon^{\bullet}}{2\varepsilon^{\bullet}\varepsilon'}\frac{\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}'}{\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})}\delta}.$$

$$82)\qquad \varepsilon^{\bullet}U^{\bullet(2)} = \frac{2\mathfrak{C}p^{(2)}\delta}{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})+\frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta} + L^{\bullet}(p^{(2)}\delta)^{-\frac{\varepsilon^{\bullet}}{2\varepsilon^{\bullet}\varepsilon'}\frac{\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}'}{\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})}\delta},$$

also zu Folge Gleichung 71)

$$83)\qquad \varepsilon^{\bullet}(\xi^{\varepsilon^{\bullet}}U^{\bullet(2)}-U^{\bullet(1)}) = \frac{2\mathfrak{C}(\xi^{\varepsilon^{\bullet}}p^{(2)}-p^{(1)})\delta}{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})+\frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta}.$$

Und analog aus 79)

$$84)\qquad \varepsilon'(U'^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}U'^{(1)}) = \frac{2\mathfrak{C}(p^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}p^{(1)})\delta}{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})-\frac{1}{\varepsilon^{\bullet}}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta}.$$

Damit bekommen wir

$$85)\qquad \frac{\xi^{\varepsilon^{\bullet}}U^{\bullet(2)}-U^{\bullet(1)}}{U'^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}U'^{(1)}} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\bullet}}\,\frac{\xi^{\varepsilon^{\bullet}}p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}p^{(1)}}\,\frac{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})-\frac{1}{\varepsilon^{\bullet}}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta}{2\gamma(p^{(2)}-p^{(1)})+\frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\bullet}-\mathfrak{C}')\delta}.$$

Aus der Gleichung 71) folgt noch

$$86)\qquad \frac{1}{2\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\cdot}-\mathfrak{C}')\,\delta = (p^{(2)}-p^{(1)})\,\gamma\,\frac{\log\xi}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}}.$$

Und so ergiebt sich zuletzt

$$87_1)\qquad \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\,\frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}}\,U^{\cdot(2)}-U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}\,U'^{(1)}} = \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}}\,p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}\,p^{(1)}}\cdot\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\log\xi^{\varepsilon'}}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+\log\xi^{\varepsilon^{\cdot}}},$$

eine transcendente Gleichung zur Bestimmung von ξ. Ist diese Grösse ermittelt, so giebt die Gleichung 72) die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen. Für $\varepsilon' = \varepsilon^{\cdot} = \varepsilon$, also für Elektrolyte, deren Anionen die gleiche Werthigkeit haben wie die Kationen, wird

$$87_1')\qquad \frac{\xi^{\varepsilon}\,U^{\cdot(2)}-U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)}-\xi^{\varepsilon}\,U'^{(1)}} = \frac{\xi^{\varepsilon}\,p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi^{\varepsilon}\,p^{(1)}}\cdot\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\log\xi^{\varepsilon}}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+\log\xi^{\varepsilon}}.$$

Ist endlich $\varepsilon = 1$, also alles einwerthig, so folgt

$$88_1)\qquad \frac{\xi\,U^{\cdot(2)}-U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)}-\xi\,U'^{(1)}} = \frac{\xi\,p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi\,p^{(1)}}\,\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\log\xi}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+\log\xi},$$

die berühmte Planck'sche Gleichung für diesen Fall.

Setzen wir

$$89)\qquad \frac{U^{\cdot(2)}}{U^{\cdot(1)}} = \frac{(\Sigma\,v_x^{\cdot}p_x^{\cdot})^{(2)}}{(\Sigma\,v_x^{\cdot}p_x^{\cdot})^{(1)}} = \mathfrak{U}^{\cdot},\quad \frac{U'^{(2)}}{U'^{(1)}} = \frac{(\Sigma\,v_x'p_x')^{(2)}}{(\Sigma\,v_x'p_x')^{(1)}} = \mathfrak{U}',$$

$$90)\qquad \frac{U^{\cdot(1)}}{U'^{(1)}} = \frac{(\Sigma\,v_x^{\cdot}p_x^{\cdot})^{(1)}}{(\Sigma\,v_x'p_x')^{(1)}} = \mathfrak{U}^{\cdot\prime},$$

so gehen die Gleichungen 87) und 88) über in

$$87_2)\qquad \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\,\frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}}\,\mathfrak{U}^{\cdot}-1}{\mathfrak{U}'-\xi^{\varepsilon'}}\,\mathfrak{U}^{\cdot\prime} = \frac{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\,\xi^{\varepsilon^{\cdot}}-1}{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\xi^{\varepsilon'}}\cdot\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\log\xi^{\varepsilon'}}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+\log\xi^{\varepsilon^{\cdot}}},$$

$$87_2')\qquad \frac{\xi^{\varepsilon}\,\mathfrak{U}^{\cdot}-1}{\mathfrak{U}'-\xi^{\varepsilon}}\,\mathfrak{U}^{\cdot\prime} = \frac{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\,\xi^{\varepsilon}-1}{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\xi^{\varepsilon}}\cdot\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\log\xi^{\varepsilon}}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+\log\xi^{\varepsilon}},$$

$$88_2)\qquad \frac{\xi\,\mathfrak{U}^{\cdot}-1}{\mathfrak{U}'-\xi}\,\mathfrak{U}^{\cdot\prime} = \frac{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\,\xi-1}{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\xi}\cdot\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\log\xi}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+\log\xi}.$$

Herr **Johnson**[1]) hat die Formeln des Herrn **Planck** auch für mehrwerthige binäre Elektrolyte behandelt und gezeigt, wie man zu Integralen zu gelangen vermag. Ich kann auf seine Arbeit nur verweisen, principiell Neues wird nicht beigebracht.

Nun gehen wir auf die allgemeinen Gleichungen zurück, um einige weitere Ergebnisse abzuleiten, und für die **Planck**'sche Theorie eine Deutung zu gewinnen, die zugleich die Grenzen ihrer Gültigkeit feststellt. Dabei lassen wir jede Voraussetzung über die Werthigkeit der Ionen fallen.

Wir haben zwei sich berührende Lösungen, deren Ionen in einander durch die Grenzschicht diffundiren; Kationen sowohl wie Anionen gehen nach der einen und nach der anderen Richtung. Wir nennen die osmotischen Drucke der Kationen und Anionen, welche aus den Elektrolyten in Lösung (I) hervorgegangen sind, $\dot{p}_{11}, \dot{p}_{12}, \dot{p}_{13}, \ldots; p'_{11}, p'_{12}, p'_{13}, \ldots$ Die Werthe dieser Grössen in der Lösung (I) heben wir durch den Exponentindex (1) hervor, die in der Lösung (II) in gleicher Weise durch (2). Für die osmotischen Drucke der Ionen aus den Elektrolyten der Lösung (II) benutzen wir die Bezeichnungen $\dot{p}_{21}, \dot{p}_{22}, \dot{p}_{23}, \ldots; p'_{21}, p'_{22}, p'_{23}, \ldots$ und heben ihre Werthe in den verschiedenen Lösungen ebenfalls durch die Indices (1), (2) hervor. Entsprechend sollen die Werthigkeiten ε und die Beweglichkeiten v bezeichnet werden. Dann gelten als Gleichungen

für die Ionen der Lösung (I):

$$\text{I}\begin{cases} 53''') \qquad \dot{C}_{1x} = \gamma \dfrac{\partial \dot{p}_{1x}}{\partial x} + \dot{\varepsilon}_{1x} e \dot{p}_{1x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}, \\[2ex] 54''') \qquad C'_{1x} = \gamma \dfrac{\partial p'_{1x}}{\partial x} - \varepsilon'_{1x} e p'_{1x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}; \end{cases}$$

für die Ionen der Lösung (II):

$$\text{II}\begin{cases} 53''') \qquad \overline{\dot{C}}_{2x} = -\gamma \dfrac{\partial \dot{p}_{2x}}{\partial x} - \dot{\varepsilon}_{2x} e \dot{p}_{2x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}, \\[2ex] 54''') \qquad \overline{C}'_{2x} = -\gamma \dfrac{\partial p'_{2x}}{\partial x} + \varepsilon'_{2x} e p'_{2x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}, \end{cases}$$

indem als positive Richtung der x die von Lösung (I) zu Lösung (II) festgestellt wird, als negative die entgegengesetzte von Lösung (II) zu Lösung (I). Ersetzen wir die Constanten $\overline{\dot{C}}_{2x}, \overline{C}'_{2x}$ durch ihre negativen Beträge, die wir mit $\dot{C}_{2x}, C'_{2x}$ bezeichnen, so geht das Gleichgewichtssystem II) formal in das I) über. Wir brauchen also nur das erstere zu betrachten und können zuvörderst die unteren Indices 1, 2 fortlassen, die aber bei detaillirter Rechnung wieder eingeführt werden müssen.

[1]) Ann. f. Phys. **14**, 995 (1904).

Wir setzen nun

$$\text{91)} \qquad \Sigma p_x^{\cdot} = p^{\cdot}, \quad \Sigma p_x' = p', \quad p^{\cdot} + p' = 2\bar{p},$$

so werden im Allgemeinen $p^{\cdot}$ und p' von einander verschieden sein. Da jedoch $\Sigma \varepsilon_x^{\cdot} p_x^{\cdot} = \Sigma \varepsilon_x' p_x'$ ist, bekommt man aus den Gleichungen durch Summation

$$\text{92)} \qquad C^{\cdot} + C' = \gamma \frac{\partial (p^{\cdot} + p')}{\partial x} = 2\gamma \frac{\partial \bar{p}}{\partial x},$$

also, indem

$$\text{93}_1\text{)} \qquad C^{\cdot} + C' = \Sigma (C_x^{\cdot} + C_x') = \overline{C}$$

gesetzt wird,

$$\bar{p} = \frac{\overline{C}}{2\gamma} x + \Gamma',$$

oder

$$\text{93}_2\text{)} \qquad \bar{p} = \frac{\bar{p}^{(2)} - \bar{p}^{(1)}}{\delta} x + \bar{p}^{(1)},$$

$\bar{p}^{(2)}$ und $\bar{p}^{(1)}$ sind die Werthe von $\bar{p}$ für $x = \delta$ und $x = 0$.

Für $\frac{\partial V}{\partial x}$ erhalten wir aus 53) und 54)

$$\text{94)} \qquad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\Sigma (\varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} - \varepsilon_x' C_x')}{e \Sigma (\varepsilon_x^{\cdot 2} p_x^{\cdot} + \varepsilon_x'^2 p_x')}.$$

Wir wollen die weitere Rechnung zunächst unter der Annahme verfolgen, dass jeder der osmotischen Drucke im gleichen Sinne lineare Function von x ist wie die Summe aller osmotischen Drucke. Dass dieses keine specielle Annahme ist, wird sich später zeigen. Wir setzen also

$$\text{95)} \qquad p_x^{\cdot} = \frac{p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\delta} x + p_x^{\cdot(1)},$$

$$\text{96)} \qquad p_x' = \frac{p_x'^{(2)} - p_x'^{(1)}}{\delta} x + p_x'^{(1)},$$

wodurch die Gleichung 93) erfüllt ist. Die Gleichungen unter I ergeben dann

$$\text{97)} \quad e \frac{\partial V}{\partial x} = + \frac{1}{\varepsilon_x^{\cdot}} \frac{C_x^{\cdot} \delta - \gamma (p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)})}{(p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}) x + p_x^{\cdot(1)} \delta} = + \frac{1}{\varepsilon_x^{\cdot}} \frac{\frac{C_x^{\cdot} \delta}{p_x^{\cdot(1)}} - \gamma \left(\frac{p_x^{\cdot(2)}}{p_x^{\cdot(1)}} - 1 \right)}{\left(\frac{p_x^{\cdot(2)}}{p_x^{\cdot(1)}} - 1 \right) x + \delta},$$

$$\text{98)} \quad e \frac{\partial V}{\partial x} = - \frac{1}{\varepsilon_x'} \frac{C_x' \delta - \gamma (p_x'^{(2)} - p_x'^{(1)})}{(p_x'^{(2)} - p_x'^{(1)}) x + p_x'^{(1)} \delta} = - \frac{1}{\varepsilon_x'} \frac{\frac{C_x' \delta}{p_x'^{(1)}} - \gamma \left(\frac{p_x'^{(2)}}{p_x'^{(1)}} - 1 \right)}{\left(\frac{p_x'^{(2)}}{p_x'^{(1)}} - 1 \right) x + \delta}.$$

Jeder dieser Werthe muss für alle Beträge des x von den besonderen Beträgen der ε und p unabhängig sein. Das kann nur eintreffen, wenn wir haben:

erstens

$$99)\qquad \frac{p_1^{\cdot(2)}}{p_1^{\cdot(1)}} = \frac{p_2^{\cdot(2)}}{p_2^{\cdot(1)}} = \frac{p_3^{\cdot(2)}}{p_3^{\cdot(1)}} = \cdots = \mathfrak{p}^{\cdot},$$

$$100)\qquad \frac{p_1'^{(2)}}{p_1'^{(1)}} = \frac{p_2'^{(2)}}{p_2'^{(1)}} = \frac{p_3'^{(2)}}{p_3'^{(1)}} = \cdots = \mathfrak{p}',$$

d. h. es müssen sich die Drucke aller Kationen und ebenso die aller Anionen bei dem Uebergang aus einer Lösung in die andere in gleichem Verhältniss ändern,

und zweitens

$$101)\qquad C_x^{\cdot}\delta = p_x^{\cdot(1)}(\gamma + \varepsilon_x^{\cdot}F^{\cdot})(\mathfrak{p}^{\cdot} - 1),$$

$$102)\qquad C_x'\delta = p_x'^{(1)}(\gamma + \varepsilon_x'F')(\mathfrak{p}' - 1).$$

$F^{\cdot}$ ist für alle Kationen, F' für alle Anionen die gleiche Function von $\mathfrak{p}^{\cdot}$ bezw. $\mathfrak{p}'$. Die Gleichungen 97) und 98) geben dann

$$103)\qquad e\frac{\partial V}{\partial x} = +\frac{(\mathfrak{p}^{\cdot} - 1)}{(\mathfrak{p}^{\cdot} - 1)x + \delta}F^{\cdot},$$

$$104)\qquad e\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{(\mathfrak{p}' - 1)}{(\mathfrak{p}' - 1)x + \delta}F'.$$

Diese Gleichungen aber können zusammen nur bestehen, wenn

$$105)\qquad \mathfrak{p}^{\cdot} = \mathfrak{p}'$$

und

$$106)\qquad F^{\cdot} = -F'$$

ist. Also sollen alle Ionen überhaupt beim Uebergang aus der einen Lösung in die andere ihre Concentrationen in dem gleichen Verhältniss ändern. Inwiefern dieses eine nothwendige Bedingung für die Planck'sche Theorie ist, wird sich später zeigen, bis zu einem gewissen Grade leuchtet sie auch ein. Nunmehr können wir die unterscheidenden Zeichen fortlassen und schreiben

$$107)\qquad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{e}\frac{(\mathfrak{p} - 1)}{(\mathfrak{p} - 1)x + \delta}F,$$

wo also $\mathfrak{p}$ das Aenderungsverhältniss des osmotischen Druckes (also auch der Concentration) eines Ion ist, beim Uebergang aus der einen Lösung in die andere feststellt und F eine noch unbekannte Function von $\mathfrak{p}$ bedeutet.

Die Integration ergiebt

$$108)\qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{F}{e}\log\mathfrak{p}.$$

Weiter haben wir an Stelle der Gleichungen unter 73) und 74)

$$109)\qquad \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial}{\partial x} \Sigma(\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})$$

$$+ e\frac{\partial V}{\partial x} \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial \overline{W^{\cdot}}}{\partial x} + e\frac{\partial V}{\partial x} W^{\cdot},$$

$$110)\qquad \Sigma\,\varepsilon_x' C_x' v_x' = \gamma \frac{\partial}{\partial x} \Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x')$$

$$- e\frac{\partial V}{\partial x} \Sigma\,\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' = \gamma \frac{\partial \overline{W'}}{\partial x} - e\frac{\partial V}{\partial x} W',$$

somit

$$111)\qquad \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} - \Sigma\,\varepsilon_x' C_x' v_x' = \gamma \frac{\partial}{\partial x}(\overline{W^{\cdot}} - \overline{W'}) + e\frac{\partial V}{\partial x}(W^{\cdot} + W'),$$

woraus nach Gleichung 35) entsprechend der Gleichung 68) sich ergiebt

$$112_1)\qquad \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = \Sigma\,\varepsilon_x' C_x' v_x'.$$

Integrirbar wie im Falle gleichwerthiger Kationen und gleichwerthiger Anionen sind die Gleichungen 109) und 110) nicht. Setzt man aber in die Gleichung 112_1) für die $C_x^{\cdot}$ und C_x' ihre Werthe nach den Gleichungen 101), 102) ein, also

$$113)\qquad C_x^{\cdot}\delta = p_x^{\cdot(1)}(\mathfrak{p} - 1)(\gamma + F\varepsilon_x^{\cdot}),$$

$$114)\qquad C_x'\delta = p_x'^{(1)}(\mathfrak{p} - 1)(\gamma - F\varepsilon_x'),$$

so wird

$$112_2)\qquad \Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot(1)}(\gamma + F\varepsilon_x^{\cdot}) = \Sigma\,\varepsilon_x' v_x' p_x'^{(1)}(\gamma - F\varepsilon'),$$

also

$$115_1)\qquad F = \gamma \frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x'^{(1)} - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot(1)})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x'^{(1)} + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot(1)})},$$

oder auch

$$115_2)\qquad F = \gamma \frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x'^{(2)} - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot(2)})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x'^{(2)} + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot(2)})}.$$

Wir schreiben deshalb

$$115_3)\qquad F = \gamma \frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})},$$

und verstehen unter $p^{\cdot}$, p' entweder $p^{\cdot(1)}$, $p'^{(1)}$ oder $p^{\cdot(2)}$, $p'^{(2)}$.

Nunmehr bekommen wir wegen $\gamma = \overline{R}\vartheta$

$$116_1)\qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})} \log \mathfrak{p}.$$

Beachtet man noch, dass

$$p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} + p_3^{\cdot(2)} + \cdots = \mathfrak{p}(p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} + p_3^{\cdot(1)} + \cdots)$$
$$p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)} + p_3'^{(2)} + \cdots = \mathfrak{p}(p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} + p_3'^{(1)} + \cdots)$$

ist, so kann man auch schreiben

$$116_2)\qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}},$$

woselbst $p^{(2)}$, $p^{(1)}$ den Gesammtdruck der positiven oder der negativen Ionen oder überhaupt aller Ionen in der einen und der anderen Lösung angiebt. Irrthümer werden vermieden, wenn wir schreiben

$$116_3)\qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left[\left(\frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}\right)^{(1)} + \left(\frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}\right)^{(2)}\right] \log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Die obigen Gleichungen sind andere als die von Herrn **Planck** selbst angegebenen. Ich will darum noch untersuchen, zu welchen Folgerungen die Annahme, welche zu ihnen geleitet hat — dass nämlich nicht bloss die Summen der zusammengehörigen Drucke lineare Functionen von x sind, sondern jeder der Einzeldrucke eine solche lineare Function darstellt —, hinsichtlich der **Planck**'schen Theorie führt. Der Einfachheit wegen betrachte ich zunächst nur den vom Genannten allein behandelten Fall der Gleichwerthigkeit aller Ionen mit $\varepsilon = 1$. Wir setzen in die **Planck**'schen auf die Einzelionen sich beziehenden Ausgangsgleichungen 49) und 50), den ebenfalls von Herrn **Planck** abgeleiteten Werth für $\frac{\partial V}{\partial x}$ nach Gleichung 60). Dann wird also, um zunächst nur die Gleichung 49) zu behandeln,

$$117)\qquad C_x^{\cdot} = \gamma\frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}p_x^{\cdot}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist [genau wie das der Gleichung 78)]

$$118)\qquad p_x^{\cdot} = \frac{2C_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}{[2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + (C^{\cdot} - C')\delta]} + L_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-\frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}}.$$

Demnach bekommen wir

$$119)\qquad \Sigma p_x^{\cdot} = [(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]\left[\frac{2\Sigma C_x^{\cdot}}{[2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma + (C^{\cdot} - C')\delta]} + \sum L_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-1-\frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}}\right].$$

Nach Herrn **Planck** ist aber, Gleichung 59),

$$p^{\cdot} = \Sigma p_x^{\cdot} = \frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta}x + p^{(1)}.$$

Also müssten wir haben

$$120)\qquad \frac{2\Sigma C_x^{\cdot}}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma + (C^{\cdot} - C')\delta} + \sum L_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-1-\frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}} = \frac{1}{\delta}.$$

Eine solche Gleichung aber kann für alle x nur bestehen, wenn entweder $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$ ist, oder wenn

$$\frac{(C^{\cdot} - C')\,\delta}{2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma} = -1$$

ist. Im letzteren Falle ergäbe sich dann sofort, dass in der That auch in der Planck'schen Behandlungsweise jeder der osmotischen Drucke $p_x^{\cdot}$ nothwendig eine lineare Function von x ist.

Aus der Gleichung 50) würde man aber in derselben Weise erhalten, dass

$$121)\qquad \frac{2\,\Sigma\,C_x'}{2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma - (C^{\cdot} - C')\,\delta} + \sum L_x' \left[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta\right]^{-1 + \frac{(C^{\cdot} - C')\,\delta}{2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma}} = \frac{1}{\delta}$$

sein muss. In Verbindung mit dem obigen folgt also, dass nur die Annahme $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$ und $\Sigma L_x' = 0$ zulässig ist. Damit bekämen wir weiter

$$122)\qquad \begin{cases} 2\,\Sigma\,C_x^{\cdot}\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma + (C^{\cdot} - C')\,\delta, \\ 2\,\Sigma\,C_x'\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma - (C^{\cdot} - C')\,\delta, \end{cases}$$

oder zu Folge 51)

$$123)\qquad \begin{cases} 2\,C^{\cdot}\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma + (C^{\cdot} - C')\,\delta, \\ 2\,C'\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma - (C^{\cdot} - C')\,\delta. \end{cases}$$

Beide Gleichungen ergeben dieselbe Beziehung

$$(C^{\cdot} + C')\,\delta = 2\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)}),$$

die schon aus den Gleichungen 57) und 59) bekannt ist, so dass die Annahme $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$, $\Sigma L_x' = 0$ zu der Planck'schen Gleichung 59) zurückführt.

Wenn nun $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$ sein soll, so müssen entweder alle $L_x^{\cdot}$ einzeln Null sein, was der hier gemachten Annahme entspricht, oder es muss ein Theil der $L_x^{\cdot}$ positiv sein, ein anderer negativ. Ich schreibe jetzt die Gleichungen für die p_x in der Form

$$124)\qquad \frac{p_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = A_x^{\cdot} + \overline{L}_x^{\cdot}\,\frac{(p^{\cdot})^{-\alpha}}{p^{\cdot}},$$

$$125)\qquad \frac{p_x'}{p'} = A_x' + \overline{L}_x'\,\frac{(p')^{+\alpha}}{p'},$$

woselbst

$$126)\qquad A_x^{\cdot} = \frac{C_x^{\cdot}\,\delta}{\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,(1 + \alpha)},\quad A_x' = \frac{C_x'\,\delta}{\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,(1 - \alpha)},$$

$$127)\qquad \alpha = \frac{(C^{\cdot} - C')\,\delta}{2\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})},$$

$$128)\qquad \overline{L}_x^{\cdot} = L_x^{\cdot}\,\delta^{-\alpha},\quad \overline{L}_x' = L_x'\,\delta^{+\alpha},$$

ist. Diejenigen $p_x^{\cdot}$, für welche $\bar{L}_x^{\cdot}$ positiv ist, seien $(\Sigma p_x^{\cdot})_+$, diejenigen, für welche $\bar{L}_x^{\cdot}$ negativen Werth hat, $(\Sigma p_x^{\cdot})_-$, die zugehörigen Werthe der L seien $(\bar{L}_x^{\cdot})_+$, $(\bar{L}_x)_-$. Entsprechende Bezeichnungen gelten für die p', L'. Es ist dann

$$129)\quad (\Sigma \bar{L}_x^{\cdot})_+ = (\Sigma \bar{L}_x^{\cdot})_- = A, \quad \Sigma (L_x^{\cdot})_+ = (\Sigma L_x^{\cdot})_- = A'$$

und beispielsweise nach Gleichung 124)

$$130)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot})_+}{p^{\cdot}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_+ + A^{\cdot} \frac{(p^{\cdot})^{-\alpha}}{p^{\cdot}},$$

$$131)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot})_-}{p^{\cdot}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_- - A^{\cdot} \frac{(p^{\cdot})^{-\alpha}}{p^{\cdot}}.$$

Jede dieser Gleichungen muss für alle Werthe der x gelten. Nehmen wir die Grenzwerthe δ und 0, so folgt aus diesen Gleichungen

$$132), 133)\quad \begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_+^{(2)}}{p^{\cdot(2)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_+ + A^{\cdot} \dfrac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}}, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_+^{(1)}}{p^{\cdot(1)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_+ + A^{\cdot} \dfrac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}}, \end{cases}$$

$$134), 135)\quad \begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_-^{(2)}}{p^{\cdot(2)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_- - A^{\cdot} \dfrac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}}, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_-^{(1)}}{p^{\cdot(1)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_- - A^{\cdot} \dfrac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}}. \end{cases}$$

Somit

$$136)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+}{p^{\cdot(1)}} = +A^{\cdot}\left(\frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}}\right),$$

$$137)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_-}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_-}{p^{\cdot(2)}} = -A^{\cdot}\left(\frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}}\right).$$

Nun kennzeichnen (2), (1) zwei ganz willkürlich zusammenstellbare Elektrolyte. Es braucht also zwischen den $p^{(2)}$ und den $p^{(1)}$ nicht der geringste Zusammenhang zu bestehen, selbst wenn die p durch gegenseitige Diffusion der Elektrolyte beeinflusst werden sollten. Daher haben wir entweder

$$138)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+}{p^{\cdot(2)}} = +A^{\cdot} \frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}},$$

$$139)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+}{p^{\cdot(1)}} = +A^{\cdot} \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}};$$

$$140)\quad \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_-}{p^{\cdot(2)}} = -A^{\cdot} \frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}},$$

$$141)\quad \frac{(\Sigma p^{\cdot(1)})_-}{p^{\cdot(1)}} = -A^{\cdot} \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}},$$

oder

142), 143)
$$\begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+}{p^{\cdot(2)}} = a_+, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+}{p^{\cdot(1)}} = a_+, \end{cases}$$

144), 145)
$$\begin{cases} \dfrac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}} = b, \\ \dfrac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}} = b, \end{cases}$$

146), 147)
$$\begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_-}{p^{\cdot(2)}} = a_-, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_-}{p^{\cdot(1)}} = a_-. \end{cases}$$

Die Gleichungen unter 138) bis 141) können nicht bestehen, denn da $(\Sigma p_x^{\cdot})_+ + (\Sigma p_x^{\cdot})_- = \Sigma p_x^{\cdot}$ ist, würden sie $\Sigma p_x^{\cdot} = 0$ ergeben, was unzulässig ist, weil ja alle p positive Zahlen bedeuten. Es bleiben also nur die Gleichungen unter 142) bis 147). Die unter 144), 145) besagen, dass $p^{\cdot(2)} = p^{\cdot(1)}$ sein soll. Findet dieses statt, so geben die Gleichungen unter 142), 143), 146), 147) ausserdem

148) $$(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+ = (\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+, \quad (\Sigma p_x^{(2)})_- = (\Sigma p_x^{(1)})_-.$$

Da die gleichen Betrachtungen auch für die Anionen gelten, so sehen wir, dass, wenn die Kationen sowohl als die Anionen in beiden Lösungen die **gleiche** Concentration haben, allerdings die $L^{\cdot}$ von Null verschieden sein können, so dass die einzelnen p_x eine andere Function von x darstellen als eine lineare. Und zugleich ist erforderlich, dass in beiden Lösungen die Kationen mit positivem L den gleichen Gesammtdruck aufweisen, ebenso die mit negativem L, und dass gleiches für die Anionen gilt.

Schliessen wir jedoch diesen Sonderfall aus, mit dem wir uns noch zu beschäftigen haben werden, so muss $\Lambda^{\cdot} = 0$ und $\Lambda' = 0$ sein. Sonst können die Gleichungen 136), 137) nicht bestehen. Alsdann aber sind diese Gleichungen schon erfüllt, denn es ist dann $(\Sigma p_x^{\cdot})_+ = \Sigma p_x^{\cdot} = p^{\cdot}$, $(\Sigma p_x^{\cdot})_- = 0$, ebenso $(\Sigma p_x')_+ = \Sigma p_x' = p'$ und man hat nur $a_+^{\cdot} = 1$, $a_-^{\cdot} = 0$, $a_+' = 1$, $a_-' = 0$ zu setzen.

Wenn die Anionen **andere Werthigkeit** besitzen als die Kationen, werden die Differentialgleichungen 49) und 50) nach 69)

149) $$C_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + p_x^{\cdot} \frac{(\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}')\,\delta}{2\,\varepsilon'\,[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta]},$$

150) $$C_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p_x'}{\partial x} - p_x' \frac{(\mathfrak{E}^{\cdot} - \mathfrak{E}')\,\delta}{2\,\varepsilon^{\cdot}\,[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta]}.$$

Es bleiben also die Gleichungen 124), 125) in der Form bestehen, sie lauten

$$151)\qquad \frac{p_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = A_x^{\cdot} + \overline{L}_x^{\cdot} \frac{p^{\cdot}}{p^{\cdot}}^{-\frac{\alpha}{\varepsilon'}},$$

$$152)\qquad \frac{p_x'}{p'} = A_x' + \overline{L}_x' \frac{p'}{p'}^{+\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}}.$$

α hat den früheren Werth, die anderen Grössen sind [vergl. Gleichung 67) und 68)]

$$153)\quad A_x^{\cdot} = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}{2\,\varepsilon'}\,C_x^{\cdot}\,\delta}{\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})\left(1+\frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)},\quad A_x' = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}{2\,\varepsilon^{\cdot}}\,C_x'\,\delta}{\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})\left(1-\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)},$$

$$154)\qquad \overline{L}_x^{\cdot} = \left(\frac{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}{2\,\varepsilon'}\,\delta\right)^{-\frac{\alpha}{\varepsilon'}} L_x^{\cdot},\quad \overline{L}_x' = \left(\frac{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}{2\,\varepsilon^{\cdot}}\,\delta\right)^{+\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}} L_x'.$$

Hiernach ändert sich weder in den Betrachtungen noch in den Ergebnissen irgend etwas.

Diese Untersuchungen auf Ionen von beliebiger Werthigkeit auszudehnen, ist mir nicht gelungen. Wenn man aber bedenkt, dass elektrisch jedes mehrwerthige Ion wie mehrere einwerthige Ionen wirkt, wird man kaum anstehen wollen, die Ergebnisse dieser Untersuchungen auch für beliebigwerthige Ionen als zutreffend anzusehen.

Abgesehen also von dem hervorgehobenen Ausnahmefall, dass die (elektrische) Gesammtconcentration der Kationen sowohl wie die der Anionen in den beiden Lösungen gleichen Werth hat, sind die hier dargelegten Entwickelungen zutreffend, und namentlich gilt dieses von den Formeln unter 116) für die elektromotorische Kraft. Im hervorgehobenen Ausnahmefall aber muss man auf die Planck'sche transcendente Gleichung zurückgehen. Dieses durfte zur richtigen Beurtheilung der so schönen Planck'schen Theorie nicht übergangen werden.

Nehmen wir nun weiter im Sinne des Herrn Planck, die etwas allgemeineren Gleichungen 151), 152) und zwar unter Ausschluss des Ausnahmefalles, so hätten wir

$$155)\qquad \frac{p_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = A_x^{\cdot},\quad \frac{p_x^{\cdot}}{p'} = A_x'.$$

Also

$$156)\qquad \frac{\Sigma\, p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = \Sigma\, A_x^{\cdot} v_x^{\cdot},\quad \frac{\Sigma\, p_x' v_x'}{p'} = \Sigma\, A_x' v_x',$$

oder

157) $$\Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{2\varepsilon' \varepsilon^{\cdot}} p^{\cdot} \delta}{\gamma (p^{(2)} - p^{(1)}) \left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)} \Sigma C_x^{\cdot} v_x \varepsilon^{\cdot},$$

158) $$\Sigma p_x' v_x' = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{2\varepsilon' \varepsilon^{\cdot}} p' \delta}{\gamma (p^{(2)} - p^{(1)}) \left(1 - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)} \Sigma C_x' v_x' \varepsilon'.$$

Unter Anwendung der Planck'schen Gleichung 76) wird hieraus

159) $$p' \left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon'}\right) \Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = p^{\cdot} \left(1 - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right) \Sigma p_x' v_x',$$

oder, weil

160) $$\frac{p^{\cdot}}{p'} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}}$$

ist,

$$\varepsilon^{\cdot} \left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon'}\right) \Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = \varepsilon' \left(1 - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right) \Sigma p_x' v_x',$$

woraus folgt

161) $$\alpha = \varepsilon^{\cdot} \varepsilon' \frac{\varepsilon' \Sigma p_x' v_x' - \varepsilon^{\cdot} \Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{\varepsilon'^2 \Sigma p_x' v_x' + \varepsilon^{\cdot 2} \Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}.$$

Zu Folge Gleichung 127) und 70) ergiebt sich dann mit $\gamma = \overline{R}\vartheta$

162) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\varepsilon' \Sigma p_x' v_x' - \varepsilon^{\cdot} \Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{\varepsilon'^2 \Sigma p_x' v_x' + \varepsilon^{\cdot 2} \Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Die p stehen hier als Functionen des x. Aber die Ableitung ändert sich in keiner Weise, wenn man die Gleichungen 157) und 158) für die Grenzen nimmt, also die p ersetzt durch $p^{(2)}$ oder $p^{(1)}$, da die Gleichung 160) unter allen Umständen gewahrt sein muss.

Die Formel geht also über in diejenige, welche sich auch aus unserer allgemeinen Formel 116_2) ergeben muss. Aus den Gleichungen 157) und 158) folgt dann, dass auch in der Formel 80) für $\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot}$ und der entsprechenden für $\varepsilon' U'$ das $L^{\cdot}$ bezw. L' gleich Null sein muss, nur nicht in dem schon bezeichneten Sonderfalle.

Wir kehren abermals zu den Differentialgleichungen 49), 50) zurück. Mit Rücksicht auf Gleichung 5) ist für einwerthige Ionen die Grösse

163) $$-C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = -v_x^{\cdot} \left(\gamma \frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + e p_x^{\cdot} \frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

proportional der Zahl Kationen der Art $\varkappa$, welche in Richtung der x-Axe in der Zeiteinheit durch eine Querschnittseinheit geht. Setzen wir $-C_x^{\cdot} v_x^{\cdot}$, eben diese Zahl, gleich $-N_x^{\cdot}$, so haben wir nach 118) und 60) in allen Fällen, mit Ausnahme des oft erwähnten Sonderfalles, bis auf einen Factor:

164) $$N_x^{\cdot} = p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} \frac{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + (C^{\cdot} - C')\delta}{2[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]},$$

also

165) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p_i^{\cdot} v_i^{\cdot}}, \qquad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x' v_x'}{p_i' v_i'}.$$

Die in der Zeiteinheit übergehende Zahl Ionen wäre also für alle Ionen in gleicher Weise proportional dem osmotischen Drucke und der Beweglichkeit. Und das ist physikalisch leicht zu verstehen.

Wir wenden uns dem Sonderfalle zu. Es sind dann die L_x nicht mehr Null und man bekommt also, wenn α durch die Gleichung 127) bestimmt ist

166_1) $$\frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} \gamma(p^{(2)} - p^{(1)})(1+\alpha)}{(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta} - N_x^{\cdot} = v_x^{\cdot} \gamma(p^{(2)} - p^{(1)})(1+\alpha) L_x^{\cdot} [(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-(1+\alpha)}.$$

Hieraus folgt nach 71)

$$N_x^{\cdot} \xi \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - N_x^{\cdot} = \gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) \left(1 + \frac{\log \xi}{\log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}}\right) (\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}) \frac{v_x^{\cdot}}{p^{(1)}\delta},$$

also

166_2) $$N_x^{\cdot} = \frac{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) \left(\log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \log \xi\right)}{\delta(\xi p^{(2)} - p^{(1)}) \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}} (\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}) v_x^{\cdot},$$

und

167) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{v_x^{\cdot}}{v_i^{\cdot}} \frac{\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\xi p_i^{\cdot(2)} - p_i^{\cdot(1)}}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{v_x'}{v_i'} \frac{p_x'^{(2)} - \xi p_x'^{(1)}}{p_i'^{(2)} - \xi p_i'^{(1)}}.$$

Diese Gleichungen hat Herr Behn[1]) abgeleitet. Es hängen im angegebenen Sonderfalle die übergehenden Ionenzahlen in gleicher Weise von der Grösse $\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}$ bezw. $p_x'^{(2)} - \xi p_x'^{(1)}$ ab. Wenn auch in diesem Falle das Verhältniss der Uebergangsconcentrationen für alle Ionen das gleiche ist, ergeben sich die früheren Formeln unter 165).

Wenn die Ionen verschiedene Werthigkeit haben und die hier vertretene Ansicht zutrifft, bekommt man, da bis auf einen Factor

168) $$C_x^{\cdot} = \frac{N_x^{\cdot}}{v_x^{\cdot}}, \quad C_x' = \frac{N_x'}{v_x'}$$

ist, zu Folge der Gleichungen 113), 114)

169) $$N_x^{\cdot} = p_x^{\cdot(1)} v_x^{\cdot} (\mathfrak{p} - 1)(\gamma + \varepsilon_x^{\cdot} F) \frac{1}{\delta},$$

170) $$N_x' = p_x'^{(1)} v_x' (\mathfrak{p} - 1)(\gamma + \varepsilon_x' F) \frac{1}{\delta},$$

---

[1]) Wiedem. Ann. 62, 54 (1897).

woselbst F den unter den Gleichungen 115) angegebenen Werth hat. Es folgt dann

$$171)\qquad \frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p_i^{\cdot} v_i^{\cdot}} \frac{\gamma + \varepsilon_x^{\cdot} F}{\gamma + \varepsilon_i^{\cdot} F}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x' v_x'}{p_i' v_i'} \frac{\gamma - \varepsilon_x^{\cdot} F}{\gamma - \varepsilon_i' F}.$$

Für $\varepsilon_x^{\cdot} = \varepsilon_i^{\cdot}$, $\varepsilon_x' = \varepsilon_i'$ kommen wir auf die Gleichungen 165) zurück, für diese macht es also nichts aus, ob die Anionen mit den Kationen gleiche Werthigkeit haben oder nicht, was auch zu erwarten stand.

Findet der Ausnahmefall statt und haben alle Kationen gleiche Valenz und ebenso alle Anionen, so gelten die Gleichungen 151) bis 154). Also wäre

$$172)\qquad \frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p\,\delta}\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)\frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'} - N_x^{\cdot} = D^{\cdot}\,\frac{p}{p}^{-\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}\alpha},$$

$$173)\qquad \frac{p' v_x'}{p\,\delta}\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\left(1 - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'} - N_x' = D'\,\frac{p}{p}^{+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}\alpha}.$$

$D^{\cdot}$, D' sind Constanten. Hiernach bekäme man

$$174)\qquad N_x^{\cdot} = \frac{2}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\,\frac{\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\left(\varepsilon' \log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \log\xi\right)}{(\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p^{(2)} - p^{(1)})\,\delta}\,(\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)})\,v_x^{\cdot},$$

$$175)\qquad N_x' = \frac{2}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\,\frac{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})\left(\varepsilon^{\cdot} \log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - \log\xi\right)}{(p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p^{(1)})\,\delta}\,(p_x'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p_x'^{(1)})\,v_x'.$$

Für die Verhältnisszahlen findet sich hieraus

$$176)\qquad \frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p_i^{\cdot(2)} - p_i^{\cdot(1)}}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p_x'^{(1)}}{p_i'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p_i'^{(1)}}.$$

Bei gleicher Werthigkeit der Kationen und Anionen wäre

$$177)\qquad \frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{\xi^{\varepsilon} p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\xi^{\varepsilon} p_i^{\cdot(2)} - p_i^{\cdot(1)}}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x'^{(2)} - \xi^{\varepsilon} p_x'^{(1)}}{p_i'^{(2)} - \xi^{\varepsilon} p_i'^{(1)}}.$$

Gehen wir zu einigen Anwendungen über:

1. Die beiden Lösungen sollen das gleiche binäre Elektrolyt in verschiedener Concentration enthalten. Herrn Planck's Entwickelungen führen zu folgender Berechnung nach Formel 87_1). Es ist

$$178)\qquad U^{\cdot(2)} = v^{\cdot(2)} p^{\cdot(2)},\; U^{\cdot(1)} = v^{\cdot(1)} p^{\cdot(1)};\; U'^{(2)} = v'^{(2)} p'^{(2)},\; U'^{(1)} = v'^{(1)} p'^{(1)}.$$

Die Gleichung 87_1) giebt hiernach wegen $\varepsilon^{\cdot} p^{\cdot} = \varepsilon' p'$

$$179)\qquad \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} v^{\cdot(2)} p^{(2)} - v^{\cdot(1)} p^{(1)}}{v'^{(2)} p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} v'^{(1)} p^{(1)}} = \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p^{(2)} - p^{(1)}}{p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p^{(1)}}\,\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - \log\xi^{\varepsilon'}}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \log\xi^{\varepsilon^{\cdot}}}.$$

Nimmt man die Beweglichkeiten, wie es in der Planck'schen Theorie überall geschieht, als unabhängig von der Concentration an, so wäre

$$v^{\cdot(2)} = v^{\cdot(1)} = v^{\cdot}, \; v'^{(2)} = v'^{(1)} = v',$$

also

$$180) \qquad \frac{v^{\cdot}}{v'} = \frac{\log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - \varepsilon' \log \xi}{\log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \varepsilon^{\cdot} \log \xi},$$

woraus

$$181) \qquad \log \xi = \frac{v' - v^{\cdot}}{\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}},$$

und nach 72) mit $\gamma = \overline{R}\vartheta$

$$182) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{v' - v^{\cdot}}{\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}$$

folgt.

Für $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon' = \varepsilon$ wird hieraus

$$182') \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{v' - v^{\cdot}}{v' + v^{\cdot}} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}},$$

die bekannte Nernst'sche Formel.

Die hier abgeleitete allgemeine Gleichung unter 116_2) ergiebt die gleichen Formeln, denn es ist

$$\Sigma \varepsilon'_x v'_x p'_x = v' \Sigma \varepsilon' p' = v' P; \; \Sigma \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}_x p^{\cdot}_x = v^{\cdot} \Sigma \varepsilon^{\cdot} p^{\cdot} = v^{\cdot} P,$$

$$\Sigma \varepsilon'^2_x v'_x p'_x = \varepsilon' v' \Sigma \varepsilon' p' = \varepsilon' v' P; \; \Sigma \varepsilon^{\cdot 2} v^{\cdot}_x p^{\cdot}_x = \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} \Sigma \varepsilon^{\cdot} p^{\cdot} = \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} P.$$

2. Als zweiten Fall werden wir verschiedene Elektrolyte, aber mit je gleichwerthigen Kationen und gleichwerthigen Anionen betrachten. Dabei werden wir annehmen, dass den Kationen allen gleiche Beweglichkeit zukommt und ebenso den Anionen. Kationen mit fast genau gleicher Beweglichkeit sind beispielsweise Zn und Mg, Cu und Cd, Sr und Ca, K und NH_4. Anionen mit fast gleicher Beweglichkeit sind gleichfalls bekannt. Allein, wenn die Kationen verschieden angenommen sind, genügt es, die Anionen als überhaupt gleich anzusetzen. Es soll sich also um Elektrolytpaare handeln, wie $ZnSO_4$, $MgSO_4$, oder $CuCl_2$, $CdCl_2$ u. s. f.

Wir führen die Entwickelungen erst nach Herrn Planck durch. Dabei gehen wir zunächst von der Ausgangsdifferentialgleichung 80) und der ihr entsprechenden für die Anionen aus. Es ist also

$$183) \qquad \varepsilon^{\cdot} U^{\cdot} = \frac{2\mathfrak{C}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')\delta}$$

$$+ L^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-\frac{1}{2\varepsilon'}\frac{(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')}{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})}\delta},$$

184) $$\varepsilon' U' = \frac{2\,\mathfrak{C}\,[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta]}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) - \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')\,\delta} + L'[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta]^{+\frac{1}{2\varepsilon}\frac{\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}'}{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})}\delta}.$$

Da für diesen Fall

185) $$\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot} = v^{\cdot} \Sigma\, \varepsilon^{\cdot}_{x} p^{\cdot}_{x} = v^{\cdot} P, \quad \varepsilon' U' = v' \Sigma\, \varepsilon' p'_{x} = v' P$$

und für P die Gleichung 68) gilt, müssen wir nothwendig haben

186) $$L^{\cdot} = 0, \quad L' = 0,$$

und ausserdem

187) $$\frac{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\, v^{\cdot} = \frac{\mathfrak{C}\,\delta}{2\gamma(p^{(2)} + p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')\,\delta},$$

188) $$\frac{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\, v' = \frac{\mathfrak{C}\,\delta}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) - \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')\,\delta}.$$

Zu Folge Gleichung 77) ist weiter im vorliegenden Falle

189) $$v^{\cdot}\,\mathfrak{C}^{\cdot} = v'\,\mathfrak{C}' = \mathfrak{C},$$

also

190) $$\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}' = \mathfrak{C}\,\frac{v' - v^{\cdot}}{v^{\cdot} v'}.$$

Hiernach erhalten wir aus 187) wie aus 188) für $\mathfrak{C}\,\delta$ den Werth

191) $$\mathfrak{C}\,\delta = 2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})\,\frac{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon' v^{\cdot} v'}{\varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} + \varepsilon' v'}$$

und nach 190)

192) $$(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')\,\delta = 2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})\,\frac{v' - v^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} + \varepsilon' v'}\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'.$$

Damit wird nach 70)

193) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\gamma}{e}\,\frac{v' - v^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} + \varepsilon' v'}\,\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Zu derselben Schlussgleichung führt auch die hier abgeleitete allgemeinere Formel 116_2). In der That, wir haben für unseren Fall

$$\Sigma(\varepsilon'_x p'_x v'_x - \varepsilon^{\cdot}_x p^{\cdot}_x v^{\cdot}_x) = v' \Sigma\, \varepsilon' p'_x - v^{\cdot} \Sigma\, \varepsilon^{\cdot} p^{\cdot}_x = (v' - v^{\cdot})\,P,$$
$$\Sigma(\varepsilon'^2_x p'_x v'_x + \varepsilon^{\cdot 2}_x p^{\cdot}_x v^{\cdot}_x) = \varepsilon' v' \Sigma\, \varepsilon' p'_x + \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} \Sigma\, \varepsilon^{\cdot} p^{\cdot}_x = (\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot})\,P.$$

Wir hätten bei der Ableitung der Formel 193) nach der Planck'schen Theorie auch von der Gleichung 85) ausgehen können, die unmittelbar die Planck'sche Hauptbeziehung ergiebt und wären zu dem gleichen Ergebniss gelangt. Allein es lag mir daran, zu zeigen, dass auch die Planck'sche Theorie hinsichtlich der Abhängigkeit der osmotischen Drucke von x zu linearen Beziehungen führt, indem die

Integrationsconstanten $L^{\cdot}$ und L' sich hier nothwendig gleich Null ergeben.

Da die Formel 193) identisch ist mit der unter 182), so folgt, dass zwei verschiedene Elektrolyte mit gleicher Beweglichkeit der entsprechenden Ionen ein gleiches Diffusionspotential haben, wie zwei gleiche Elektrolyte bei gleichem Concentrationsverhältniss der Kationen oder Anionen. Ungefähr trifft das auch auf das Daniell'sche Element zu, da v_{Zn} nicht viel von v_{Cu} verschieden ist (vergl. S. 915).

3. Zwei binäre Elektrolyte verschiedener Art mögen gleichwerthige Kationen und Anionen haben. Die Gesammtconcentration aller Kationen und Anionen in beiden Lösungen sei die gleiche. Die Planck'sche Entwickelung ergiebt, wenn wir von der Schlussgleichung unter 88_1) ausgehen

$$194)\qquad \frac{\xi^s U^{\cdot(2)} - U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)} - \xi^s U'^{(1)}} = 1, \quad \text{also } \xi^s = \frac{U'^{(2)} + U^{\cdot(1)}}{U^{\cdot(2)} + U'^{(1)}}.$$

Nun ist

$$195)\qquad \begin{cases} U^{\cdot(2)} = v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(2)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(2)}, & U^{\cdot(1)} = v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(1)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(1)} \\ U'^{(2)} = v_1' p_1'^{(2)} + v_2' p_2'^{(2)}, & U'^{(1)} = v_1' p_1'^{(1)} + v_2' p_1'^{(2)} \end{cases};$$

also wäre

$$196)\qquad \xi^s = \frac{v_1' p_1'^{(2)} + v_2' p_2'^{(2)} + v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(1)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(1)}}{v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(2)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(2)} + v_1' p_1'^{(1)} + v_2' p_2'^{(1)}}.$$

Es soll nun sein

$$197)\qquad p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} + p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} = p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} + p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)}.$$

Ferner muss sein

$$198)\qquad \begin{cases} p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} = p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} \\ p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} = p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)} \end{cases}$$

Demnach ergiebt die obige Bedingung auch

$$199)\qquad \begin{cases} p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} = p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} \\ p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} = p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)} \end{cases}$$

Es ist also die Gesammtconcentration aller Kationen und ebenso die aller Anionen in beiden Lösungen die gleiche. Damit sind wir zu dem Sonderfall gelangt, in dem unsere Formel 116) nicht zulässig ist (S. 1045) und die Planck'sche Berechnungsweise allein Platz greifen kann.

Mit Hilfe der Gleichungen unter 198) und 199) erhält man

$$200)\quad \xi^s = \frac{(v_1^{\cdot} + v_2')(p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)}) + (v_1' - v_2')p_1'^{(2)} + (v_2^{\cdot} - v_1^{\cdot})p_2^{\cdot(1)}}{(v_2^{\cdot} + v_1')(p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)}) + (v_1^{\cdot} - v_2^{\cdot})p_1^{\cdot(2)} + (v_2' - v_1')p_2'^{(1)}}.$$

Haben die Kationen gleiche Beweglichkeit und ebenso die Anionen, so ist $\xi = 1$; es besteht dann keine elektromotorische Kraft. Das entspricht dem unter 2. behandelten Fall mit $\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} = 1$. Sonst käme

$$201)\quad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\varepsilon\, e} \log \frac{(v_1^{\cdot} + v_2')(p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)}) + (v_1' - v_2')\,p_1'^{(2)} + (v_2^{\cdot} - v_1^{\cdot})\,p_2^{\cdot(1)}}{(v_2^{\cdot} + v_1')(p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)}) + (v_1^{\cdot} - v_2^{\cdot})\,p_1^{\cdot(2)} + (v_2' - v_1')\,p_2'^{(2)}}.$$

Herr Planck selbst giebt für diesen Fall die Beziehung

$$202)\quad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\varepsilon\, e} \log \frac{v_1^{\cdot} + v_2'}{v_1' + v_2^{\cdot}}.$$

Das erfordert die Bedingungen

$$203)\quad \begin{cases} p_1'^{(2)} = 0, & p_2'^{(1)} = 0, \\ p_1^{\cdot(2)} = 0, & p_2^{\cdot(1)} = 0; \end{cases}$$

d. h. die Ionen sollen nicht aus einem Elektrolyt in das andere gewandert sein; in jeder Lösung sollen sich nur die Ionen des Elektrolyts dieser Lösung befinden, nicht die des Elektrolyts der anderen Lösung. Wenn man bedenkt, dass die ganze Planck'sche Theorie doch auf der Voraussetzung einer Diffusion zwischen den Lösungen beruht, wird man wenig geneigt sein, eine derartige Annahme zuzugestehen (s. auch S. 1058). In den hier dargelegten Formeln darf sie auch nicht benutzt werden.

4. Wir betrachten noch den allgemeineren Fall zu den Beispielen unter 2. und 3. Die Gesammtconcentration soll also für die beiden Lösungen verschieden sein und die Beweglichkeiten sollen verschiedene Werthe haben. Die Lösungen seien aber binär und die Kationen gleichwerthig, ebenso die Anionen. Die Planck'sche Theorie giebt keine explicite Formel, man muss sich vielmehr der transcendenten Gleichung 87_1) bedienen.

Aus unserer Formel unter 116_2) folgt

$$204)\quad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{e} \frac{\varepsilon'(p_1' v_1' + p_2' v_2') - \varepsilon^{\cdot}(p_1^{\cdot} v_1^{\cdot} + p_2^{\cdot} v_2^{\cdot})}{\varepsilon'^2(p_1' v_1' + p_2' v_2') + \varepsilon^{\cdot 2}(p_1^{\cdot} v_1^{\cdot} + p_2^{\cdot} v_2^{\cdot})} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Die $p^{\cdot}$, p' können in der Lösung (2) oder in der Lösung (1) genommen werden. Haben beide Lösungen das gleiche Anion, so wird, da $\varepsilon'(p_1' + p_2') = \varepsilon^{\cdot}(p_1^{\cdot} + p_2^{\cdot})$ ist, indem man setzt $v_1' = v_2' = v'$:

$$205)\quad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{e} \frac{p_1^{\cdot}(v' - v_1^{\cdot}) + p_2^{\cdot}(v' - v_2^{\cdot})}{p_1^{\cdot}(\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v_1^{\cdot}) + p_2^{\cdot}(\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v_2^{\cdot})} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Für $v_1^{\cdot} = v_2^{\cdot}$ kommen wir auf die Gleichung unter 193) des Beispiels 2. zurück.

Die Formel des Beispiels 1. käme heraus, wenn $p_2^{\cdot} = 0$ wäre, was nach dem hier vertretenen Standpunkte nur bedeuten kann, dass die Lösungen das gleiche Elektrolyt enthalten. Obwohl also in beiden Sonderfällen dieselbe Formel sich ergiebt, ist die Begründung doch eine verschiedene.

Nochmals hebe ich hervor, dass die $p^{\cdot}$ in der einen oder der anderen Lösung zu nehmen sind, also bedeuten: $p_1^{\cdot(1)}$, $p_2^{\cdot(1)}$ oder $p_1^{\cdot(2)}$, $p_2^{\cdot(2)}$, nicht etwa $p_1^{\cdot(1)}$, $p_2^{\cdot(2)}$.

Wir gehen nun über zu dem Verhältniss der Planck'schen Theorie zur Erfahrung. Wir nehmen zunächst die eigenartigste Gleichung dieser Theorie, die unter 202) für gleichconcentrirte Lösungen verschiedener Elektrolyte. Herr Planck selbst theilt folgende Zusammenstellung von Beobachtungen des Herrn Nernst bei 18° C. mit Berechnungen nach seiner Formel mit:

Elektrolytpaare	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$HCl \mid KCl$ (→)	0,0285	0,0282
$HCl \mid NaCl$ (→)	0,035	0,0334
$HCl \mid LiCl$ (→)	0,040	0,0358
$KCl \mid NaCl$ (→)	0,0040	0,0052
$KCl \mid LiCl$ (→)	0,0069	0,0077
$NaCl \mid LiCl$ (→)	0,0027	0,0024

Für zwei andere Combinationen von Chloriden fand Herr Negbauer[1]):

Elektrolytpaare	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$HCl \mid NH_4Cl$ (→)	0,0290	0,0295
$BaCl_2 \mid ZnCl_2$ (→)	0,0014	0,0014

Die Pfeile deuten die Richtung der elektromotorischen Kräfte an. Der Letztere hat auch Zusammenstellungen von Sulfaten untersucht. Die Lösungen waren $^1/_{10}$-normalig, die Temperatur betrug 18° C. Die Messungen wurden gegen eine Elektrode Hg_2, Hg_2SO_4 ausgeführt.

Elektrolytpaare	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$ZnSO_4 \mid CuSO_4$ (→)	stromlos	—
$H_2SO_4 \mid Na_2SO_4$ (→)	0,0155	0,0152
$H_2SO_4 \mid ZnSO_4$ (→)	0,0152	0,0165
$H_2SO_4 \mid CuSO_4$ (→)	0,0145	0,0162
$H_2SO_4 \mid MgSO_4$	0,0180	0,0156

[1]) Wiedem. Ann. 44, 737 (1891).

Die Beweglichkeiten waren den Kohlrausch'schen Angaben entnommen.

Herr Negbauer stellte dann drei und vier $^1/_{10}$-normalige Elektrolyte zusammen, und wendete die Formel 202) zweimal und dreimal an, so fand er:

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$HCl \mid HNO_3 \mid LiCl$ . . . ← →	0,0370	0,0371
$HCl \mid KNO_3 \mid NaCl$ . . . → →	0,0350	0,0355
$NaCl \mid KNO_3 \mid LiCl$ . . . ← →	0,0026	0,0028
$HCl \mid KClO_3 \mid KCl$ . . .	0,0360	0,0368
$HCl \mid HNO_3 \mid KClO_3 \mid NaCl$ ← → →	0,0375	0,0370
$KCl \mid HCl \mid KNO_3 \mid NaCl$.	0,0070	0,0073
$H_2SO_4 \mid ZnCl_2 \mid Na_2SO_4$. → ←	0,0130	0,0151

Weitere Beobachtungen des Genannten erstreckten sich auf einfache Concentrationscombinationen mit Anschluss eines, einem der Elektrolyte gleichconcentrirten, Elektrolyts. Die Berechnung geschieht also nach der Nernst'schen Formel 182') und der Formel 202):

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$0{,}1\ HCl \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}01\ NaCl$ . .	0,0286	0,1280
$0{,}1\ HCl \mid 0{,}1\ NaCl \mid 0{,}01\ NaCl$ . .	0,0732	0,0727
$0{,}1\ HCl \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}01\ LiCl$ . .	0,1308	0,1309
$0{,}1\ HCl \mid 0{,}1\ LiCl \mid 0{,}01\ LiCl$ . .	0,0698	0,0702

Auch die transcendente Formel hat Herr Negbauer geprüft. Er stellte Anionelemente von der S. 895 angegebenen Art zusammen, berechnete die Elektrodenpotentiale nach der Helmholtz-Nernst'schen Gleichung 2b), S. 913, und das Ueberführungspotential nach der Planck-schen transcendenten Gleichung. Die Summe dieser Potentiale gab das ganze Potential. Bei Benutzung der transcendenten Formel schlug er ein Näherungsverfahren ein, wegen dessen auf die Abhandlung verwiesen wird. Die Concentration der Ionen ermittelte er durch Multiplication der Concentration der Lösungen mit dem Dissociationsverhältnis nach der Arrhenius'schen Formel. Die Summe der Elektrodenpotentiale

nennen wir *P*. Es genügt, zwei Beispiele anzuführen, für eine Säure und ein Salz und für zwei Salze.

HCl	LiCl	$V^{(2)} - V^{(1)}$	P	$V^{(2)} - V^{(1)} + P$ Volt	
c_{HCl}	c_{LiCl}	Volt	Volt	ber.	beob.
0,001	0,1	+ 0,0452	— 0,1160	— 0,0708	— 0,0725
0,01	0,1	+ 0,0307	— 0,0564	— 0,0257	— 0,0222
0,1	0,1	—	—	+ 0,0358	+ 0,0352
0,1	0,05	+ 0,0411	+ 0,0196	+ 0,0607	+ 0,0581
0,1	0,02	+ 0,0501	+ 0,0410	+ 0,0911	+ 0,0905
0,1	0,01	+ 0,0580	+ 0,0582	+ 0,1162	+ 0,1181
0,1	0,002	+ 0,0981	+ 0,0975	+ 0,1956	+ 0,1900
0,1	0,001	+ 0,1140	+ 0,1142	+ 0,2282	+ 0,2209
0,1	0,0001	+ 0,1710	+ 0,1700	+ 0,3410	+ 0,3208
1,0	0,0001	+ 0,2300	+ 0,2260	+ 0,4560	+ 0,4120

KCl	SiCl	$V^{(2)} - V^{(1)}$	P	$V^{(2)} - V^{(1)} + P$ Volt	
c_{KCl}	c_{SiCl}	Volt	Volt	ber.	beob.
0,001	0,1	+ 0,0451	— 0,1150	— 0,0699	— 0,0722
0,01	0,1	+ 0,0224	— 0,0570	— 0,0346	— 0,0350
0,1	0,1	+ 0,0072	—	+ 0,0072	+ 0,0075
0,1	0,01	+ 0,0006	+ 0,0577	+ 0,0583	+ 0,0574
0,1	0,002	— 0,0014	+ 0,0970	+ 0,0956	+ 0,0920
0,1	0,001	— 0,0019	+ 0,1140	+ 0,1121	+ 0,1102
0,1	0,0001	— 0,0032	+ 0,1710	+ 0,1678	+ 0,1520

Um von den Elektrodenpotentialen unabhängig zu werden, combinirte der Genannte auch Systeme mit gleichen Endgliedern. Die Berechnung der elektromotorischen Kräfte an den Berührungsflächen zweier Lösungen geschah wieder mit der Planck'schen transcendenten Formel.

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
0,1 KCl | 0,1 NaCl | 0,001 LiCl | 0,1 KCl . . . . . . → ← →	0,0010 ←	0,0018 ←
0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 LiCl | 0,1 KCl . . . . ← → ←	0,0311 →	0,0286 →
0,1 LiCl | 0,1 HNO_3 | 0,001 LiCl | 0,1 LiCl . . . . . ← → →	0,0984 →	0,1192 →

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$0{,}01\ NaCl \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ NaCl$ . . . . (← → →)	0,0200 ←	0,0204 ←
$0{,}01\ NaCl \mid 0{,}1\ KClO_3 \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ NaCl$ . . . . (← → →)	0,0059 ←	0,0063 ←
$0{,}001\ LiCl \mid 0{,}001\ KNO_3 \mid 0{,}1\ HNO_3 \mid 0{,}001\ LiCl$ . . . (← → →)	0,0059 ←	0,0090 ←
$0{,}001\ KCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}001\ LiCl \mid 0{,}001\ KCl$ . . . . . (← → ←)	0,0029 →	0,0037 →
$0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ KClO_3 \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ HCl$ . . . . . (→ → →)	0,0002 ←	0,0013 ←

Auch die Herren Nernst und Pauli[1]) haben die Planck'schen Formeln durchaus bestätigt gefunden. Die Beobachtungen sind bei 18° ausgeführt:

	Summen	
	ber.	beob.
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}01\ KCl \mid 0{,}1\ KCl$ $V^{(2)} - V^{(1)} = -0{,}0282 + 0{,}0387 + 0{,}0282 + 0{,}0011$ . .	+ 0,0398	+ 0,0362
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}01\ KCl \mid 0{,}1\ KCl$ $V^{(2)} - V^{(1)} = -0{,}0282 + 0{,}0551 + 0{,}0011$	+ 0,0280	+ 0,0281
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}01\ KCl \mid 0{,}1\ KCl$ $V^{(2)} - V^{(1)} = -0{,}0282 + 0{,}0387 + 0{,}0109$	+ 0,0214	+ 0,0200
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}01\ KCl \mid 0{,}1\ KCl$ $V^{(2)} - V^{(1)} = -0{,}0109 + 0{,}0282 + 0{,}0011$	+ 0,0184	+ 0,0167

Alle diese Zusammenstellungen sprechen also für die Theorie von Planck. Weitere Untersuchungen anzuführen darf ich unterlassen[2]).

Was die hier abgeleitete Hauptgleichung 116_1) anbetrifft, so ist sie schon bestätigt, soweit die Nernst'schen Formeln in Frage kommen, die sich ja, wie nachgewiesen, auch aus ihr ergeben. Ferner sollte der Fall, in dem die Planck'sche Gleichung 88_1) Platz greift, ausgeschlossen sein. Alle anderen Fälle der obigen Zusammenstellungen entsprechen der Specialformel 205), da die Elektrolyte immer gleiches Anion aufweisen. In den meisten Fällen ist auch $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon' = 1$ oder $= 2$, so dass diese Formel würde [vergl. 116_3), S. 1042]

$$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{2\,\varepsilon\,e}\left(\frac{p_1^{\cdot(1)}(v' - v_1^{\cdot}) + p_2^{\cdot(1)}(v' - v_2^{\cdot})}{p_1^{\cdot(1)}(v' + v_1^{\cdot}) + p_1^{\cdot(1)}(v' + v_2^{\cdot})} + \frac{p_1^{\cdot(2)}(v' - v_1^{\cdot}) + p^{\cdot(2)}(v' - v_1^{\cdot})}{p_1^{\cdot(2)}(v' + v_1^{\cdot}) + p_2^{\cdot(2)}(v' + v_2^{\cdot})}\right) \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

[1]) Wiedem. Ann. 45, 353 (1892). — [2]) Es sei noch auf folgende Arbeiten hingewiesen: O. F. Tower, Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 198 (1896); L. Sauer, Ibid. 47, 146 (1904); Niels Bjerrum, Ibid. 53, 428 (1905).

Keiner der hier vertretenen osmotischen Drucke (oder Concentrationen) ist auch nur in einem Falle bekannt, da auf die Vertheilung jeder Ionenart auf **beide** Lösungen niemals Rücksicht genommen ist. Es müsste, wenn man sie ermitteln wollte, die Diffusion der Ionen überhaupt bei Uebergang von Lösung zu Lösung untersucht werden.

Eine relative Untersuchung über die Diffusion von Ionen hat Herr **Behn**[1]) angestellt, und zwar für den Fall gleicher Concentration der beiden Lösungen. Die Elektrolyte waren HCl und $LiCl$, sowie HNO_3 und $AgNO_3$. Auf diesen Fall bezieht sich, wie wir wissen, die hier befolgte Rechenweise nicht. Es kommt für die Kationen die Formel 167) in Betracht.

Beziehen wir (1) auf die Lösung HCl bezw. HNO_3, (2) auf die $LiCl$ bezw. $AgNO_3$, $\varkappa$ auf H, i auf Li bezw. Ag, so nimmt Herr **Behn** von vornherein $p_H^{\cdot(2)} = 0$, $p_{Li}^{\cdot(1)}$ bezw. $p_{Ag}^{\cdot(1)} = 0$. Dadurch wird:

$$206)\qquad \frac{N_H^{\cdot}}{N_{Li}^{\cdot}} = \frac{p_H^{\cdot(1)}}{-p_{Li}^{\cdot(2)}\,\xi}\,\frac{v_H^{\cdot}}{v_{Li}^{\cdot}},\quad \frac{N_H^{\cdot}}{N_{Ag}^{\cdot}} = \frac{p_H^{\cdot(1)}}{-p_{Ag}^{\cdot(2)}\,\xi}\,\frac{v_H^{\cdot}}{v_{Ag}^{\cdot}}$$

und zugleich ist

$$207)\qquad \xi = \frac{v_H^{\cdot} + v_{Cl}'}{v_{Li}^{\cdot} + v_{Cl}'} \text{ bezw. } = \frac{v_H^{\cdot} + v_{NO_3}'}{v_{Ag}^{\cdot} + v_{NO_3}'}.$$

Die Beweglichkeiten für starke Verdünnung sind (S. 630):

$v_H^{\cdot}$	$v_{Li}^{\cdot}$	$v_{Ag}^{\cdot}$	v_{Cl}'	v_{NO_3}'
318	33,4	54,3	65,4	61,8.

Damit bekommt man:

$$\xi = 3{,}77 \quad \text{bezw.} \quad 3{,}28.$$

Die Dissociation wird in den concentrirten Lösungen als gleich angesehen und daraus entnommen, dass auch die entsprechenden p gleich sein müssen. Die Berechnung ergiebt hiernach:

$$\frac{N_H^{\cdot}}{N_{Li}^{\cdot}} = -2{,}37,\quad \frac{N_H^{\cdot}}{N_{Ag}^{\cdot}} = -1{,}76.$$

Durch den Versuch selbst wurde gefunden $-2{,}16$; $-1{,}56$.

Bei der Berechnung ist manches recht unklar, wenn man auf die physikalische Bedeutung der einzelnen Grössen zurückgeht. Es ist von vornherein angenommen, dass eine Diffusion der Ionen in die gegentheiligen Lösungen nicht erfolgt, sondern dass diese Diffusion nur in der Berührungsschicht der beiden Lösungen stattfindet. Diese Beschränkung ist physikalisch kaum zu verstehen. Auch hat Herr **Planck** seine Theorie nicht auf eine unendlich geringe Dicke (δ) dieser Schicht festgelegt. Ferner wurden die Kationen- (und Anionen-) concentrationen in beiden Lösungen als gleich angesehen, indem die Dissociation für

[1]) Wiedem. Ann. 62, 54 (1897); vergl. S. 1048.

beide als gleich in Ansatz gebracht wird. Selbst wenn letzteres zuzugeben wäre, kann ersteres nicht stattfinden, wenn nicht die Diffusion des einen Kation ebenso gross ist wie die des anderen. Trifft dieses aber zu, so ist einfach $\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = 1$. Die Annahmen widersprechen sich also, und meines Erachtens ist die vorstehend angegebene Berechnung unstatthaft und auch mit den Mitteln der betreffenden Untersuchung gar nicht durchführbar. Denn die p sind die durch die Diffusion veränderten osmotischen Drucke der Ionen, nicht die aus der ursprünglichen Concentration des Elektrolyts zu ermittelnden. Herrn Behn ist dieses nicht entgangen. Er glaubte die Schwierigkeit zu heben, wenn er seine Messungen so anordnete, dass die Diffusion nur eben die Berührungsschicht betraf und in das Innere der Elektrolyte nicht gedrungen war, „d. h. solange das Concentrationsgefälle beschränkt blieb auf eine Schicht, die klein war gegen die sonstigen Dimensionen der Lösungen". Allein das beruht auf einer unzulässigen Deutung der Planck'schen Theorie. Für diese Theorie kommt nur die Schicht in Frage, innerhalb deren das Concentrationsgefälle, die Diffusion, vorhanden ist. Alle andere Lösung ist irrelevant und kann fortgedacht werden, und die osmotischen Drucke sind diejenigen, die in dieser Schicht herrschen, nicht die ausserhalb vorhanden gewesenen.

c) Nernst's thermodynamische Theorie des chemischen Gleichgewichts und Anwendung zur Berechnung elektromotorischer Kräfte.

Die zweite Theorie des Herrn Nernst[1]) ist in zwei Wendungen gegeben. In beiden betrifft sie nicht die Formeln für die elektromotorischen Kräfte, sondern (in der ersten Wendung) die Ermittelung der in diesen Formeln enthaltenen, durch das chemische Gleichgewicht bestimmten Grössen (für die elektromotorische Kraft Null), insbesondere den Gleichgewichtscoëfficienten K, oder (in der zweiten Wendung) die Ermittelung der Kraft für bestimmte Zustände.

Es ist eine Theorie des Umsetzungsgleichgewichts.

Wir nehmen zunächst die Theorie in der ersten Wendung als diejenige, die gegenwärtig vor Allem Anwendung finden kann.

Ist die moleculare Wärmetönung irgend einer chemischen oder physikalischen umkehrbaren Umsetzung zwischen irgend welchen Stoffen,

[1]) Göttinger Nachr. 1906, S. 1; Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1906, S. 933. Ueber das Verhältniss seiner Theorie zu anderen verwandten Theorien hat sich Herr Nernst in der erstgenannten Arbeit ausgesprochen. Die obige Darstellung soll die etwas schwierige Auseinandersetzung des Herrn Nernst dem Verständniss näher bringen und namentlich die Annahmen klarer legen.

die auch mit einander in Gleichgewicht bestehen können, Q, so gilt unter den bekannten Bedingungen für den Coëfficienten K des Gleichgewichts die Planck-van 't Hoff'sche Beziehung (Bd. 3, 1, S. 75):

$$1)\qquad JQ = \overline{R}\vartheta^2 \frac{\partial \log K}{\partial \vartheta}.$$

Von dieser Gleichung geht Herr Nernst aus. Sie gestattet, K durch Integration zu ermitteln, wenn Q als Function von ϑ bekannt ist. Der Genannte setzt für Q einfach eine algebraische Function der Temperatur an. Verläuft eine Reaction zwischen homogenen Phasen $A_1, A_2, \ldots; A'_1, A'_2, \ldots$ nach dem Schema:

$$2)\qquad \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \cdots,$$

so dass

$$3)\qquad K = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3}\ldots}{c_1'^{\nu'_1} c_2'^{\nu'_2} c_3'^{\nu'_3}\ldots}$$

ist, so stellt also Herr Nernst Q dar durch:

$$4)\qquad Q = Q_0 + \vartheta\Sigma\nu\alpha + \vartheta^2\Sigma\nu\beta + \vartheta^3\Sigma\nu\gamma + \cdots,$$

woselbst die $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ durch die Phasen bestimmt sind. Die ν sind alle ν und ν', letztere negativ gerechnet, wenn sie in dem obigen Schema unter 2) positive Werthe haben.

Die Integration der obigen Gleichung ergiebt alsdann:

$$5)\qquad \log K = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{Q_0}{\vartheta} + \log\vartheta\Sigma\nu\alpha + \vartheta\Sigma\nu\beta + \frac{1}{2}\vartheta^2\Sigma\nu\gamma + \cdots\right) + C.$$

C ist die Integrationconstante, Q_0 der Werth von Q, wenn die Umsetzung beim absoluten Nullpunkt der Temperatur vor sich geht. Soweit bietet die Theorie nichts besonderes. Nun aber handelt es sich um die Bestimmung der Grösse C, und das hierzu eingeschlagene Verfahren bildet den Kernpunkt dieser Nernst'schen Theorie.

Zunächst wird bemerkt, dass, analog den obigen Gleichungen 4) und 5), für den Uebergang einer flüssigen oder festen Phase in eine dampfförmige, die Beziehungen folgen:

$$6_1)\qquad \varrho = \varrho_0 + (\alpha - \alpha')\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta^2 + \cdots,$$

$$7_1)\qquad \log K = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta} + (\alpha - \alpha')\log\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta + \cdots\right) + C'.$$

ϱ ist die innere moleculare Verdampfungs- oder Sublimationswärme. Nennt man die ganze moleculare Verdampfungs- oder Sublimationswärme $\mathfrak{r}$, so hat man:

$$8)\qquad J\varrho = J\mathfrak{r} - \overline{R}\vartheta,$$

also ist auch, da für $\vartheta = 0$ man $\varrho_0 = \mathfrak{r}_0$ bekommt:

$$6_2)\qquad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'\right)\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta^2 + \cdots,$$

$$7_2)\quad log\,(\overline{R}\vartheta K) = \frac{J}{\overline{R}}\left[-\frac{r_0}{\vartheta} + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha\right) log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right] + C' + log\,\overline{R},$$

und da in diesem Falle K gleich der Concentration des Dampfes zu setzen ist, hat man auch

$$7_3)\quad log\,c = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{r_0}{\vartheta} + (\alpha - \alpha')\,log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right) + C'$$

und

$$7_4)\quad log\,(\overline{R}\vartheta c) = \frac{J}{\overline{R}}\left[-\frac{r_0}{\vartheta} + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'\right) log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right] + C' + log\,R.$$

Andererseits ist

$$9)\quad \overline{R}\vartheta c = p,$$

wenn p die Dampfspannung bedeutet, somit wird:

$$7_5)\quad log\,p = \frac{J}{\overline{R}}\left[-\frac{r_0}{\vartheta} + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'\right) log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right] + C' + log\,\overline{R}.$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als eine Dampfspannungsgleichung, in der die α, β, ... sich auf den Dampf, die α', β', ... auf die Flüssigkeit oder den festen Körper beziehen. Da Dampfspannungscurven in grosser Zahl bekannt sind, vermag man aus der letzten Gleichung auch die Constante $C' + log\,\overline{R}$ zu ermitteln. Und der Gedanke des Herrn Nernst besteht nun darin, die Berechnung der allgemeinen Constante C, der Reactionsconstante, auf die dieser besonderen Constanten $C' + log\,\overline{R}$, den Umwandlungsconstanten, zurückzuführen.

Dieses geschieht mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und einer Hypothese.

Wir bringen eine Reihe von flüssigen und festen Stoffen, die mit einander irgend welche Umsetzungen eingehen können, mit ihren Dämpfen in Berührung und lassen sie umkehrbare Veränderungen durchmachen, die einen Kreisprocess darstellen. Es sei die dabei einer Wärmequelle von der Temperatur ϑ_1 entnommene Wärmemenge Q_1, die an eine andere Wärmequelle von der Temperatur ϑ abgegebene Wärmemenge Q'. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird dann:

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta}{\vartheta} = \frac{Q_1 - Q'}{Q'} = \frac{W}{J.Q'},$$

wenn W die gewonnene Arbeit bedeutet. Also ist auch:

$$10)\quad \Delta W = JQ'\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}.$$

Bringt die Wärmemenge Q' selbst eine Arbeit W und eine Energieabnahme U hervor, so hat man nach dem ersten Hauptsatz:

11) $$JQ' = W - U.$$

Damit geht die Gleichung 11) über in:

12_1) $$\Delta W = (W - U)\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}$$

oder

12_2) $$W - U = \vartheta\frac{\partial W}{\partial\vartheta}.$$

Von dieser Gleichung geht Herr Nernst in seinen Untersuchungen aus. Sie entspricht einer Gleichung, die Helmholtz abgeleitet hat. Nach Helmholtz wäre W auch die Abnahme der freien Energie, wie U die Abnahme der inneren Energie, beide Abnahmen mit Bezug auf einen Ausgangszustand des Systems und in einem isothermischen Vorgang.

In unserem System bestehen die Veränderungen in Umsetzungen, wozu noch Verdampfungen oder Niederschlagungen kommen können. Die Wärmetönung der ersteren, als entwickelte Wärme gerechnet, ist Q, die der letzteren, wenn ϱ eine Verdampfungs- oder Sublimationswärme angiebt, $-\Sigma\nu\varrho$, indem mechanische Arbeit nicht geleistet werden soll. Demnach wird

13) $$U = J(Q - \Sigma\nu\varrho),$$

also nach den Gleichungen 4) und 6_1) und wegen $\varrho_0 = \mathfrak{r}_0$:

14) $$U = J[Q_0 - \Sigma\nu(\mathfrak{r}_0 - \alpha'\vartheta - \beta'\vartheta^2 - \gamma'\vartheta^3 - \cdots)]$$
$$= J(Q_0 - \Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + \vartheta\Sigma\nu\alpha' + \vartheta^2\Sigma\nu\beta' + \vartheta^3\Sigma\nu\gamma' + \cdots).$$

Hiernach ginge die Gleichung 12_2) über in:

$$W - \vartheta\frac{\partial W}{\partial\vartheta} = J[Q_0 - \Sigma\nu(\mathfrak{r}_0 - \alpha'\vartheta - \beta'\vartheta^2 - \gamma'\vartheta^3 - \cdots)].$$

Nun ist andererseits die Verdampfungs- oder Sublimationsarbeit $\overline{R}\vartheta\Sigma\nu\log c$ und die Abnahme der freien Energie gleich $-\overline{R}\vartheta\log K$, also haben wir auch:

15) $$W = \overline{R}\vartheta(\Sigma\nu\log c - \log K),$$

d. h. zu Folge 7_3) und 5):

$$W = J[-\Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + \vartheta\log\vartheta\Sigma\nu(\alpha - \alpha') + \vartheta^2\Sigma\nu(\beta - \beta')$$
$$+ {}^1/_2\vartheta^3\Sigma\nu(\gamma - \gamma') + \cdots + Q_0 - \overline{R}\vartheta\log\vartheta\Sigma\nu\alpha - \vartheta^2\Sigma\nu\beta$$
$$- {}^1/_2\vartheta^3\Sigma\nu\gamma - \cdots] - \overline{R}\vartheta(C - \Sigma\nu C')$$

oder

16) $$W = J(-\Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + Q_0 - \vartheta\log\vartheta\Sigma\nu\alpha' - \vartheta^2\Sigma\nu\beta'$$
$$- {}^1/_2\vartheta^3\Sigma\nu\gamma' - \cdots) - \overline{R}\vartheta(C - \Sigma\nu C').$$

Daraus ergiebt sich weiter:

$$17)\quad -\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = J(\log\vartheta\,\Sigma\nu\alpha' + \Sigma\nu\alpha' + 2\vartheta\,\Sigma\nu\beta' + {}^3/_2\,\vartheta^2\Sigma\nu\gamma' + \cdots) + \overline{R}(C - \Sigma\nu C')$$

und

$$18)\quad W - \vartheta\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = J(-\Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + Q_0 + \vartheta\Sigma\nu\alpha' + \vartheta^2\Sigma\nu\beta' + \vartheta^3\Sigma\nu\gamma' + \cdots).$$

Diese Grösse soll gleich U sein. Die Vergleichung mit der Formel 14) zeigt, dass dieses in der That zutrifft.

In allen weiteren Rechnungen wird der Einfachheit halber Q als quadratische Function der Temperatur angesetzt. Es sollen also auch U und W bis zur zweiten Potenz der Temperatur gehen. Demnach wird

$$19)\quad Q = Q_0 + \vartheta\Sigma\nu\alpha + \vartheta^2\Sigma\nu\beta,$$

$$20)\quad U = J(Q_0 - \Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + \vartheta\Sigma\nu\alpha' + \vartheta^2\Sigma\nu\beta'),$$

$$21)\quad W = J(Q_0 - \Sigma\nu\mathfrak{r}_0 - \vartheta\log\vartheta\,\Sigma\nu\alpha' - \vartheta^2\Sigma\nu\beta') - \overline{R}\vartheta(C - \Sigma\nu C')$$

also

$$22)\quad U - W = J\vartheta[(1 + \log\vartheta)\Sigma\nu\alpha' + 2\vartheta\Sigma\nu\beta'] + \overline{R}\vartheta(C - \Sigma\nu C').$$

Die letztere Grösse ist Null für $\vartheta = 0$, welche Werthe auch $\Sigma\nu\alpha'$ und $\Sigma\nu\beta'$ haben mögen, wenn diese Werthe nur endlich sind, was ja überhaupt stattfinden muss.

Bezeichnen also U_0, W_0 die Werte von U und W in einem beim absoluten Nullpunkt der Temperatur stattfindenden isothermischen Kreisprozess, so hätte man

$$23)\quad U_0 = W_0.$$

Die frühere Annahme von Thomson und Helmholtz, dass die Reactionswärme von Umsetzungen gleich ist der Energieänderung, die durch diese Umsetzungen herbeigeführt wird, trifft also zu für den Nullpunkt der absoluten Temperatur (S. 851).

Herr Nernst setzt aber voraus, dass die beiden Curven $U = f(\vartheta)$ und $W = F(\vartheta)$ sich im absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht nur schneiden, sondern berühren. Alsdann soll auch:

$$24)\quad \lim\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = \lim\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0}$$

sein. Das ist also die Haupthypothese. Nun haben wir:

$$25)\quad \frac{\partial U}{\partial \vartheta} = \Sigma\nu\alpha' + 2\vartheta\Sigma\nu\beta',$$

$$26)\quad \frac{\partial W}{\partial \vartheta} = -\Sigma\nu\alpha' - \log\vartheta\,\Sigma\nu\alpha' - 2\vartheta\Sigma\nu\beta' - \overline{R}(C - \Sigma\nu C').$$

Wir bekommen also:

27) $$\Sigma \nu \alpha' = 0$$

und

28) $$C = \Sigma \nu C'$$

und gleichzeitig ist

23') $$U_0 = W_0 = J(Q_0 - \Sigma \nu r_0)$$

24') $$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = \left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = 0.$$

Die Gleichung 27) gilt für kondensirte Systeme, feste und flüssige Stoffe, letztere in hinreichender Entfernung vom kritischen Zustande. Für solche Stoffe wäre sonach:

29_1), 29_2), 29_3)
$$\begin{cases} Q = Q_0 + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta' + \cdots \\ U = J(Q_0 + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta' + \cdots) \\ W = J(Q_0 - \vartheta^2 \Sigma \nu \beta' \ldots), \end{cases}$$

wo Q_0 die gesammte Wärmetönung von isothermischen Umsetzungen bei der Temperatur $\vartheta = 0$ bedeutet.

Die andere Gleichung, unter 28), ist die Hauptgleichung der Nernst'schen Theorie. Sie lehrt die Constante C für beliebige Umsetzungen in einem System aus den den einzelnen Substanzen bei der Aenderung des Aggregatzustandes zukommenden Constanten C' berechnen, indem sie jene als aus diesen letzteren Constanten nach den Reactionszahlen additiv zusammengesetzt darstellt.

Also kommt Alles nur darauf an, diese Constanten C' zu ermitteln. Dazu hat Herr Nernst verschiedene Wege eingeschlagen, um möglichst viele Methoden zur Ableitung der so wichtigen Grösse C zur Verfügung zu haben.

Der nächste Weg besteht in der Aufsuchung der thatsächlichen Dampfspannungscurven und Vergleichung mit den Curven nach Formel 7_5).

In erster Näherung findet Herr Nernst aus einer Untersuchung der Dampfspannungscurven verschiedener Stoffe, dass, wenn p', ϑ' kritischen Druck und kritische Temperatur bedeuten, man diese Curven auf sehr beträchtlicher Strecke darstellen kann durch die Beziehung:

30_1) $$\log \frac{p'}{p} = 1{,}75 \log \frac{\vartheta'}{\vartheta} + a'\left[\left(\frac{\vartheta'}{\vartheta} - 1\right) - \frac{1}{2{,}36}\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)\right]$$

oder

30_2) $$\log p = -a' \frac{\vartheta'}{\vartheta} + 1{,}75 \log \vartheta - \frac{a'}{2{,}36} \frac{\vartheta}{\vartheta'} + (1{,}424\, a' + \log p' - 1{,}75 \log \vartheta').$$

Aus der Vergleichung mit der Formel 7_5) würde sich ergeben:

31) $\mathfrak{r}_0 = a' \frac{\overline{R}}{J} \vartheta' = 2\, a' \vartheta', \quad \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} = 3{,}5;$

32) $$\beta - \beta' = -\frac{a'}{2{,}36} \frac{1}{\vartheta'} \frac{\overline{R}}{J} = -\frac{\mathfrak{r}_0}{2{,}36} \frac{1}{\vartheta'^2}.$$

33) $$C' + \log \overline{R} = 1{,}424\, a' + \log p' - 1{,}75 \log \vartheta'.$$

Also wäre vor Allem $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'$ eine universelle Constante, und da $\frac{\overline{R}}{J}$ eine solche ist, müsste auch $\alpha - \alpha'$ universelle Bedeutung haben. Das nimmt Herr Nernst an. In allen folgenden Berechnungen setzt er $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 3{,}5$. Für Ermittelung der anderen Grössen giebt er folgende Zusammenstellung, in der $\mathfrak{C} = C' + \log \overline{R}$ angesetzt ist und in allen Formeln die Logarithmen Briggische sein sollen.

	a'	$\mathfrak{C}$		a'	$\mathfrak{C}$
H_2	1,65	1,23	$CHCl_3$	3,12	1,41
Ar	2,15	0,95	NH_3	3,24	2,10
N_2	2,47	1,40	HCl	2,82	1,55
O_2	2,53	1,54	H_2O	3,53	2,41
CO_2	2,94	1,71	$(C_2H_5)_2O$	3,32	1,61

a' ist immer positiv, $\beta - \beta'$ wird also mit positivem $\mathfrak{r}_0$ negativ sein.

Bei dieser Gelegenheit weist Herr Nernst noch nach, dass die van der Waals'sche Formel

34) $$\log \frac{p'}{p} = A \left(\frac{\vartheta'}{\vartheta} - 1 \right),$$

woselbst A für alle Stoffe den gleichen Werth haben soll, 3, nicht zutreffen kann. Er findet nämlich, dass der Werth von A je nach dem Stoff, um den es sich handelt, zwischen 1,8 und 4,0 liegen kann. Das steht in Verbindung mit dem, was in Bd. 1 dieses Werkes, S. 472 ff. über die van der Waals'sche Zustandsgleichung für übereinstimmende Zustände gesagt ist und bestätigt die dortigen Angaben.

Um zu anderen Annäherungen zu gelangen, wird von der Clapeyron'schen Gleichung Gebrauch gemacht [Bd. 1, S. 429, Formel 28)], wonach

35) $$J\mathfrak{r} = \vartheta (\mathfrak{v} - \bar{\mathfrak{v}}) \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

ist. $\mathfrak{r}$ bedeutet die ganze moleculare latente Verdampfungswärme

36) $$\mathfrak{r} = \varrho + \overline{R} \vartheta.$$

$\mathfrak{v}$, $\bar{\mathfrak{v}}$ sind die Molecularvolumina von Dampf und Flüssigkeit. Für beide Grössen werden besondere Formeln angesetzt. Für die Grösse $\mathfrak{v} - \bar{\mathfrak{v}}$ gilt nach den Untersuchungen des Herrn Young die Beziehung:

$$37) \qquad \mathfrak{v} - \bar{\mathfrak{v}} = \frac{\overline{R}\vartheta}{p}\left(1 - \frac{p}{p'}\right),$$

welche in hinreichender Entfernung vom kritischen Zustande in die gewöhnliche Gasgleichung übergeht. Für die Grösse $\mathfrak{r}$ wird mit $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 3{,}5$, als universeller Constante, angesetzt:

$$38) \qquad \mathfrak{r} = \varrho + \overline{R}\vartheta = (\mathfrak{r}_0 + a\vartheta + b\vartheta^2)\left(1 - \frac{p}{p'}\right).$$

Ueber das Verhältniss dieser Formeln zur Erfahrung folgen Angaben später. Man erhält aber durch Einsetzen in die Clapeyron'sche Gleichung:

$$39) \qquad J(\mathfrak{r}_0 + a\vartheta + b\vartheta^2) = \overline{R}\vartheta^2 \frac{\partial \log p}{\partial \vartheta}$$

und durch Integration:

$$40) \qquad \log p = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta} + a \log \vartheta + b\vartheta\right) + L.$$

Diese Gleichung ist von derselben Form wie die Gleichung 7_5), indem man

$$41) \qquad a = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha', \quad b = (\beta - \beta'), \quad L = C' + \log \overline{R}$$

ansetzt. Die Beziehung 7_5) wäre also zerlegt in die beiden Beziehungen 37) und 38).

Die Grössen $\mathfrak{r}_0$ und b kann man durch mehrfache Benutzung der Gleichung 38) mit zusammengehörigen Werthen von p, ϑ, $\mathfrak{r}$ ermitteln. Herr Nernst schlägt noch einen anderen Weg ein.

In hinlänglicher Entfernung vom kritischen Zustande giebt die Gleichung 38):

$$42) \qquad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + a\vartheta + b\vartheta^2 - \mathfrak{r}_0 \frac{p}{p'},$$

also

$$43) \qquad \frac{\partial \mathfrak{r}}{\partial \vartheta} = a + 2b\vartheta - \mathfrak{r}_0 \frac{1}{p'}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = a + 2b\vartheta - \mathfrak{r}\frac{\mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta^2}\frac{p}{p'},$$

letzteres, weil nach 35) und 37) mit gleicher Annäherung $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{\mathfrak{r}p}{\overline{R}\vartheta^2}$ gesetzt werden darf. Diese Gleichung 43) kann benutzt werden, um die Constante b zu berechnen. Sie giebt:

$$44) \qquad b = \frac{1}{2\vartheta_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial \vartheta_1} - 3{,}5 + \frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta_1^2}\frac{p_1}{p'}\right),$$

woselbst p_1, ϑ_1, $\mathfrak{r}_1$ ein System zusammengehöriger Werthe von p, ϑ, $\mathfrak{r}$ ist. Für $\mathfrak{r}_0$ setzt man erst einen Näherungswerth ein, z. B. nach 32)

den $\mathfrak{r}_0 = 2a'\vartheta'$. Hat man b mit diesem Werth ermittelt, so giebt 38) einen neuen Nährungswerth für die Grösse $\mathfrak{r}_0$, dann 44) einen weiteren Näherungswerth für b u. s. f. Man kann auch so verfahren, dass man $\mathfrak{r}_0$ und b zugleich aus den beiden Gleichungen 38) und 44) berechnet.

Herr Nernst giebt folgendes Beispiel für Ammoniak. Nach den Untersuchungen des Herrn Dieterici ist ein zusammengehöriges System von Werthen:

$$p_1 = 4{,}21 \text{ Atm.}, \quad \vartheta_1 = 273, \quad \mathfrak{r}_1 = 5260.$$

Ferner geben diese Untersuchungen:

$$\frac{d\mathfrak{r}}{d\vartheta} = -20{,}2, \quad p' = 113 \text{ Atm.}$$

Damit bekommt man nach 38), 40) und 44):

$$\alpha) \qquad b = -0{,}02785, \quad \mathfrak{r}_0 = 6580, \quad \frac{C' + log\,\overline{R}}{2{,}302} = 3{,}32.$$

Da die Drucke in Atmosphären gerechnet sind, hat man $\overline{R} = 8{,}183$ anzusetzen. Berechnet man jetzt aus der Gleichung 38) die Werthe von $\mathfrak{r}$ für die von Herrn Dieterici angegebenen Drucke und Temperaturen und vergleicht sie mit den unmittelbar beobachteten Werthen, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

p Atmosphären	ϑ	$\mathfrak{r}$				
		ber. 1)	beob.	Diff.	ber. 2)	Diff.
4,2	273	5260*)	5260*)	—	5139	+ 121
8,5	293	4820	4850	+ 30	4877	— 27
15,5	313	4270	4390	+ 120	4486	— 96
25,8	333	3590	3870	+ 280	3947	— 77
48,3	363	2390	2940	+ 550	2846	+ 94

Die mit dem Asterisk versehenen Zahlen scheiden für die Beurtheilung aus. Von den folgenden Zahlen sind die beobachteten immer, und zwar wachsend, grösser als die berechneten unter ber. 1). Nun nimmt mit wachsendem p der Factor $1 - \dfrac{p}{p'}$ stetig ab, ebenso, da b negativ ist, sinkt der Factor $\mathfrak{r}_0 + 3{,}5\vartheta + b\vartheta^2$ mit wachsendem ϑ, also wird der obige Werth von b absolut zu gross angesetzt sein. Man kann durch Ausgleichung aller Beobachtungen nach der Gleichung 38) besseren Anschluss an diese Beobachtungen zu erzielen suchen. Ich finde dann stark abweichend von den obigen Werthen:

$$\beta) \quad \mathfrak{r}_0 = 5274, \quad b = -0{,}01194.$$

Die berechneten Zahlen sind in der Zusammenstellung unter ber. 2) angegeben. Die Differenzen gegen die beobachteten erreichen, wie man sieht, nicht so hohe Beträge, wie die nach der ersten Rechnung unter

Benutzung nur eines Werthepaares. Aber einen Gang zeigen auch sie, indem sie algebraisch erst abnehmen, darauf zunehmen. Indessen beträgt doch die grösste Differenz nur 3 bis 4 Proc. und das ist bei so schwierigen Untersuchungen nicht erheblich. Nur dass die Bestimmung der entscheidenden Grössen so unsicher ist und von dem immerhin willkürlichen Verfahren bei der Ausführung der Berechnung abhängt, raubt den Formeln einen Theil ihres praktischen Werthes.

Benutzen wir jetzt die Constanten unter β), um aus Gleichung 40) $L = C' + \log \overline{R}$ zu berechnen. Sie lautet mit Briggischen Logarithmen:

$$\log_{10} p = \frac{1}{4{,}571}\left(-\frac{5207}{\vartheta} + 3{,}5 \times 2{,}302 \log_{10}\vartheta - 0{,}011\,204\,\vartheta\right) + \mathfrak{C},$$

woselbst also

$$\text{45)} \qquad \left(C' + \log \overline{R}\right)_{10} = \mathfrak{C} = \frac{C' + \log \overline{R}}{2{,}302}$$

gesetzt ist. Man erhält so für die fünf angegebenen Werthepaare von p und ϑ der Reihe nach:

$$\frac{C' + \log \overline{R}}{2{,}302} = 1{,}19;\ \ 1{,}20;\ \ 1{,}20;\ \ 1{,}20;\ 1{,}19;$$

Zahlen, die mit einander übereinstimmen. Im Mittel ergäbe sich:

$$\gamma = \frac{C' + \log \overline{R}}{2{,}302} = 1{,}20$$

mit Briggischen Logarithmen. Diese Zahl weicht stark ab von der ohne Ausgleichung durch Herrn Nernst ermittelten unter α).

Obwohl also die Berechnungen die Zulässigkeit des Gleichungssystems zweifellos feststellen, bildet die auch hier so grosse Unsicherheit in der zahlenmässigen Ermittelung der entscheidenden Grösse einen praktischen Mangel, dem sich nur durch Beobachtungen in sehr weiten Intervallen der Variabeln wird abstellen lassen.

Herr Nernst giebt einen weiteren Beweis für die Zulässigkeit seines Formelsystems, der nicht übergangen werden darf.

Aus den Gleichungen 38) und 40) findet man

$$\text{46)} \quad \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1 - \frac{p}{p'}\right)}\right)_2 - \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1 - \frac{p}{p'}\right)}\right)_1 = \frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_2} - \frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_1} + b\,(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

$$\text{47)} \qquad \log\frac{p_2}{p_1} = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_2} + \frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_1} + a \log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} + b\,(\vartheta_2 - \vartheta_1)\right),$$

woraus folgt

$$48)\quad \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_2 - \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_1 + \frac{\overline{R}}{J}\log\frac{p_2}{p_1} = a\log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} + 2b(\vartheta_2-\vartheta_1),$$

und

$$49)\quad \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_2 - \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_1 - \frac{\overline{R}}{J}\log\frac{p_2}{p_1} = 2\mathfrak{r}_0\left(\frac{1}{\vartheta_2}-\frac{1}{\vartheta_1}\right) - a\log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}.$$

Nehmen wir die beiden Temperaturen ϑ_2 und ϑ_1 so nahe an einander, dass für $\mathfrak{r}$ und $1-\frac{p}{p'}$ ein Mittelwerth angesetzt werden darf, so wird

$$50)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1}\log\frac{p_2}{p_1} - a\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1}\log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} - 2b\vartheta_1\vartheta_2,$$

oder

$$51)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_1-\vartheta_2}\log\frac{p_2}{p_1} + 2\mathfrak{r}_0 - a\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_1-\vartheta_2}\log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1},$$

Gleichungen, welche übergehen in die weiteren Näherungsbeziehungen

$$52)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1}\log\frac{p_2}{p_1} - \vartheta_2(a+2b\vartheta_1),$$

$$53)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_1-\vartheta_2}\log\frac{p_2}{p_1} + 2\mathfrak{r}_0 + a\vartheta_2,$$

woraus man durch Subtraction bekommt

$$54)\quad \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1}\log\frac{p_2}{p_1} = \mathfrak{r}_0 + \vartheta_2(a+b\vartheta_1),$$

eine Gleichung, die sich auch aus 40) unmittelbar ergiebt. Ich habe sie nur angeführt, um zu zeigen, dass die links stehende Grösse von der Ordnung $\mathfrak{r}_0 + \vartheta_2(a+b\vartheta_1)$ ist.

Herr Nernst setzt an

$$55)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1}\log\frac{p_2}{p_1}.$$

Er benutzt also die Gleichung 52) und lässt das Glied $\vartheta_2(a+2b\vartheta_1)$ fort. Das enthält die Annahme, dass $\mathfrak{r}_0$ allgemein viel grösser ist als $\vartheta_2(a+b\vartheta_1)$. Ob das immer zutrifft, darf bezweifelt werden. So

war für Ammoniak nach seinen eigenen Berechnungen $\mathfrak{r}_0 = 6580$, $b = -0{,}02785$; mit $a = 3{,}5$ ergiebt sich für $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 273$, $\vartheta_2(a + 2b\vartheta_1) = 3194$, was beinahe die Hälfte von $\mathfrak{r}_0$ ausmacht. Mit den hier abgeleiteten Zahlenwerthen betrüge diese Grösse nur 714, was aber gegen $\mathfrak{r}_0$ immer noch erheblich ist. Also wird man die Nernst'sche abgekürzte Formel im Allgemeinen wohl nur in tiefen Temperaturen ohne Weiteres brauchen dürfen. Aber der Erfolg zeigt doch, dass sie auch für hohe Temperaturen zu der Erfahrung entsprechenden Ergebnissen führen kann. Herr Nernst benutzt nun die Gleichung 55), um $\mathfrak{r}$ aus den Spannkräften und zugehörigen Temperaturen zu berechnen und einen Vergleich mit den beobachteten Werthen für $\mathfrak{r}$ herbeizuführen. Der Tabelle sind noch drei Spalten hinzugefügt, die Siedetemperatur ϑ_0, die Trouton'sche Grösse $\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta_0}$ (Bd. 1, S. 455 ff.) und die Grösse $8{,}5 \log \vartheta_0$. Die Drucke sind Atmosphären:

Substanz	$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$	$\frac{\mathfrak{r}}{1 - \frac{p}{p'}}$	$\mathfrak{r}$		ϑ_0	$\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta_0}$	$8{,}5 \log \vartheta_0$
			ber.	beob.			
Wasserstoff	20,4 18,1	229 234	218	—	20,4	10,4	11,1
Stickstoff	76,7 73,9	1428 1446	1386	1334	77,5	17,9	16,1
Argon	87,1	1445	1418	—	87	16,3	16,5
Sauerstoff	90,1 83,6	1692 1719	1660	1629	906	18,3	16,7
Chlorwasserstoff	190	3524	3500	—	190	18,4	19,4
Schwefelwasserstoff	213	4620	4580	—	213	21,5	19,8
Schwefelkohlenstoff	273 318	6766 6580	6490	6384	319	20,4	21,2
Aether	273 308	7088 6626	6440	6660	307	21,0	21,3
Benzol	353	7640	7490	7254	353	21,2	21,7
Propylacetat	373	8570	8310	8000	375	22,2	21,8
Anilin	455	10740	10540	—	457	23,1	22,6

Zunächst sieht man, dass die berechneten Werthe von $\mathfrak{r}$ mit den beobachteten recht gut übereinstimmen. Die Nernst'sche Formel 55) ist also in diesen Fällen gerechtfertigt. Dass alle berechneten Zahlen größer als die beobachteten sind, erklärt sich wohl aus der Vernachlässigung der Grösse $\vartheta_2(a + 2b\vartheta_1)$, die anscheinend in der Regel positiv ist.

Die Zahlen der vorletzten Spalte zeigen, dass die Trouton'sche Regel nicht erfüllt ist, was in diesem Werke Bd. 1, S. 455 zu vergleichen ist. Dagegen stimmen die Trouton'schen Zahlen sehr nahe mit den

von Herrn Nernst aus 8,5 $log\,\vartheta_0$ berechneten überein. Das würde die merkwürdige Beziehung geben

56) $$\mathfrak{r} = 8{,}5\,\vartheta_0\,log\,\vartheta_0,$$

die also an Stelle der Trouton'schen zu treten hätte.

Auch die andere zur Ableitung der Gleichung 40) verwendete Gleichung, die Young'sche Beziehung unter 37), hat Herr Nernst zahlenmässig geprüft. Er giebt für Fluorbenzol folgende Zusammenstellung:

ϑ	p Atmosphären	$\mathfrak{v}$	$\bar{\mathfrak{v}}$	$\frac{p(\mathfrak{v}-\bar{\mathfrak{v}})}{\vartheta}$	$\bar{R}\left(1-\frac{p}{p'}\right)$
klein	klein	gross	klein	0,0821	0,0821
367,3	1,316	22,00	0,103	0,0786	0,0796
435,0	6,58	4,634	0,115	0,0684	0,0700
473,6	13,16	2,265	0,125	0,0593	0,0579
519,7	26,32	1,009	0,145	0,0438	0,0337
550,0	39,5	0,516	0,179	0,0242	0,0094
559,6	44,6	0,270	0,270	—	—

In geringeren Drucken, bis zu 15 Atmosphären etwa, stimmen die Zahlen der beiden letzten Spalten hinlänglich überein. Darüber hinaus freilich treten stärkere Abweichungen auf.

Die bisherigen Auseinandersetzungen haben schon dargethan, in welcher Weise die Constante C zu ermitteln ist. Herr Nernst hat aber noch andere Berechnungsverfahren mitgetheilt.

Wir haben allgemein

57) $$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = \Sigma\nu\alpha + 2\,\vartheta\,\Sigma\nu\beta,$$

und es ist $\frac{\partial Q}{\partial \vartheta}$ ein Aggregat specifischer Wärmen. Auf ein System einer festen oder flüssigen Substanz und ihres Dampfes angewandt, giebt diese Gleichung

58) $$\mathfrak{g}_v - \bar{\mathfrak{g}}_v = \alpha - \alpha' + 2\,\vartheta\,(\beta - \beta'),$$

woselbst die $\mathfrak{g}_v$ Molecularwärmen sind bei constantem Volumen des Dampfes und der festen oder flüssigen Substanz. Da wir für Dämpfe, wie für Gase, ansetzen dürfen

$$\mathfrak{g}_p - \mathfrak{g}_v = \frac{\bar{R}}{J},$$

so wird

59) $$(\mathfrak{g}_p - \bar{\mathfrak{g}}_v) = \frac{\bar{R}}{J} + \alpha - \alpha' + 2\,\vartheta\,(\beta - \beta').$$

Bei der Temperatur absolut Null ist hiernach

60) $$(\mathfrak{g}_p - \bar{\mathfrak{g}}_v)_0 = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha',$$

oder auch

61) $$(\mathfrak{g}_p)_0 = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha,$$

62) $$(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 = \alpha',$$

wodurch eine neue Definition für die Grösse $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'$ gewonnen ist und für ihre beiden Theile $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha$ und α'.

Nun hat man aus der kinetischen Gastheorie viele Gründe anzunehmen, dass für n-atomige Gase im absoluten Nullpunkt

63) $$(\mathfrak{g}_p)_0 = 3{,}5 + 1{,}5\, n$$

ist. Da wir ansetzen

$$\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 3{,}5,$$

so würde folgen

64) $$(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 = 1{,}5\, n.$$

Aus der mitgetheilten Berechnung für Ammoniak findet Herr Nernst bei $\vartheta_1 = 273$ die Grösse $-J\left(\frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial \vartheta_1} + \frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta_1^2} \frac{p_1}{p'}\right) = 11{,}5$. Nun ist für gasförmiges Ammoniak zu Folge Gleichung 63) das $(\mathfrak{g}_p)_0 = 9{,}5$. Ferner ist $(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0$ für das flüssige Ammoniak bei $\vartheta = 273$ gleich 19,0, also $[(\mathfrak{g}_p)_0 - (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0] = -9{,}5$. Das weicht nicht erheblich von der obigen Zahl $-11{,}5$ ab. „Wahrscheinlich gilt dies allgemein." Demnach setzt er

65) $$\frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial \vartheta_1} + \frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta_1} \frac{p_1}{p'} = (\mathfrak{g}_p)_0 - (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0,$$

und bekommt so aus Gleichung 44):

66_1) $$b\vartheta_1 = \frac{1}{2}\,[(\mathfrak{g}_p)_0 - (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 3{,}5],$$

und zu Folge Gleichung 63)

66_2) $$b\vartheta_1 = -\frac{1}{2}\,[(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 1{,}5\, n].$$

Zugleich wird nach Gleichung 38):

67) $$\mathfrak{r}_0 = \frac{\mathfrak{r}_1}{1 - \frac{p_1}{p'}} + \vartheta_1\left(\frac{(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 1{,}5\, n}{2} - 3{,}5\right).$$

Nun ist weiter nach 40) und 41)

68) $$C' + log\,\overline{R} = log\,p_1 - \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_1} + a\,log\,\vartheta_1 + b\vartheta_1\right).$$

Wir bekommen hiernach [1])

$$C' + \log \overline{R} = \log p_1 \tag{69$_1$}$$

$$+ \frac{J}{\overline{R}} \left(\frac{\mathfrak{r}_1}{\vartheta_1 \left(1 - \frac{p_1}{p'}\right)} + (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - (1{,}5\, n + 3{,}5 \log \vartheta_1 + 3{,}5) \right).$$

Mit Briggischen Logarithmen in allen Formeln wird, wenn man p in Atmosphären misst,

$$(C' + \log \overline{R})_{10} = \log_{10} p_1 - 1{,}75 \log_{10} \vartheta_1 \tag{69$_2$}$$

$$+ \frac{1}{4{,}571} \left(\frac{\mathfrak{r}_1}{\vartheta_1 \left(1 - \frac{p_1}{\overline{p}}\right)} + (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 1{,}5\, n - 3{,}5 \right)$$

und damit hat Herr Nernst die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Berechnungen ausgeführt:

Substanz	ϑ_1	p_1 Atmosphären	$\frac{\mathfrak{r}_1}{1 - \frac{p}{p'}}$	$(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0$	$(C' + \log \overline{R})_{10}$
Schwefeldioxyd . . .	273	1,53	6 000	20,3	3,42
Schwefelkohlenstoff .	273	0,168	6 766	17,9	3,26
Chloroform	313	0,487	7 490	28,3	4,07
Aethyläther	273	0,244	6 919	39,1	3,56
Benzol	293	0,099	8 142	32,2	3,12
Alkohol	303	0,103	10 100	28,5	4,48
Wasser	273	0,0060	10 670	18,0	4,26

In diesen Berechnungen ist als zweite Phase neben Dampf die Flüssigkeit benutzt. Zur Controlle ist der Genannte für zwei dieser Stoffe auch von dem festen Zustande ausgegangen. $\frac{p}{p'}$ ist gleich Null gesetzt. $\mathfrak{r}_1$ bedeutet dann die Sublimationswärme und berechnet sich nach Gleichung 15) auf S. 258 von Bd. 1 dieses Werkes (dort mit s bezeichnet). Er erhält, indem die Angaben für Jod hinzugefügt sind:

Substanz	ϑ_1	p_1 Atmosphären	$\mathfrak{r}_1$	$(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0$	$(C' + \log \overline{R})_{10}$
Benzol	273	0,0322	10 550	24,6	3,22
Wasser	273	0,0060	12 110	9,0	3,44
Jod	374	0,065	13 940	13,7	4,04

[1]) Der Druckfehler in Formel 27 a) ist zu verbessern, im ersten Klammergliede mus T_1 im Nenner stehen.

Man sieht, dass diese Zahlen für Benzol und Wasser mit den vorher mitgetheilten leidlich übereinstimmen.

Für Sauerstoff und Stickstoff ist die Grösse nach dem gleichen Verfahren, wie beim Beispiel des Ammoniaks geschildert, ermittelt. Es fand sich:

Substanz	ϑ_1	p_1 Atm.	$\frac{r_1}{1-\frac{p}{p'}}$	$-\frac{d r_1}{d\vartheta}$	r_0	$(C' + log \overline{R})_{10}$
Sauerstoff, O_2	78	0,24	1740	6,7	1826	2,20
Stickstoff, N_2	68	0,26	1470	7,7	1772	2,37

Für eine weitere Reihe von Stoffen wird noch ein drittes Verfahren eingeschlagen. Es wird auf die van der Waals'sche Gleichung 34) zurückgegangen, die wenigstens annähernd zulässig ist, wenn man die Grösse A für jeden Stoff gesondert bestimmt. Nun ergeben die Zahlen für die oben genannten Stoffe mit grosser Annäherung die Beziehung

$$\mathfrak{C} = (C' + log \overline{R})_{10} = 1{,}1\, A. \tag{70}$$

Diese Gleichung wird einstweilen als universell angesehen. So berechnet sich dann weiterhin:

Substanz	$(C' + log \overline{R})_{10} = \mathfrak{C}$	Substanz	$(C' + log \overline{R})_{10} = \mathfrak{C}$	Substanz	$(C' + log \overline{R})_{10} = \mathfrak{C}$
H_2 . . .	2,2	NO . .	3,7	CCl_4 . .	3,1
CH_4 . .	2,5	N_2O . .	3,3	$CHCl_3$.	3,2
N_2 . . .	2,6	H_2S . .	3,0	C_6H_6 .	3,1
O_2 . . .	2,8	SO_2 . .	3,3	C_2H_6O .	4,1
CO . . .	3,6	CO_2 . .	3,2	$C_4H_{10}O$	3,3
Cl_2 . . .	3,0	CS_2 . .	3,1	$C_5H_{10}O_2$	3,7
J_2 . . .	4,0	NH_3 . .	3,3		3,8
HCl . .	3,0	H_2O . .	3,7		

Auf die so ausserordentliche Unsicherheit aller dieser Berechnungen hat Herr Nernst selbst hingewiesen. Kaum kann man sich des Eindruckes erwehren, dass gegenwärtig es noch am besten sein wird, mit Ausnahme solcher Fälle, wie für H_2, CH_4, N_2, O_2, mit einem Mittelwerthe für alle Substanzen zu rechnen, mit etwa 3,4. Aber freilich, für Ammoniak fand sich nach Herrn Nernst's Berechnung 3,32, nach unserer 1,2, letztere eine vom Mittelwerth sehr abweichende Zahl (siehe jedoch S. 1072, 1079).

Herr Nernst giebt nun zahlreiche Anwendungen von seiner Theorie. Bei der Neuheit des Gegenstandes und der grossen Bedeutung, die diese

Theorie zu gewinnen geeignet scheint, muss auch darauf eingegangen werden.

1. Das System bestehe nur aus Gasen oder Dämpfen. Nennen wir deren Partialdrucke $p_1, p_2, \ldots$ und die ihrer Umsetzungsproducte $p'_1, p'_2, \ldots$, so ist hier

$$71)\qquad \log K = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots}{p_1'^{\nu_1'} p_2'^{\nu_2'} \ldots}$$

und, nach Gleichung 7_2)

$$72_1)\ \frac{1}{J}\log K = -\frac{Q_0}{\overline{R}\vartheta} + \frac{\Sigma\nu\left(\alpha + \frac{\overline{R}}{J}\right)}{\overline{R}}\log\vartheta + \frac{\Sigma\nu\beta}{\overline{R}}\vartheta + \Sigma\nu(C' + \log\overline{R}).$$

Hierin ist nach Gleichung 61)

$$73)\qquad \Sigma\nu\left(\alpha + \frac{\overline{R}}{J}\right) = \Sigma\nu(\mathfrak{g}_p)_0 = 3{,}5\,\Sigma\nu,$$

also mit Briggischen Logarithmen nach Gleichung 45)

$$72_2)\quad \log_{10} K = -\frac{Q_0}{4{,}571\,\vartheta} + 1{,}75\,\Sigma\nu\log_{10}\vartheta + \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571}\vartheta + \Sigma\nu\,\mathfrak{C}.$$

Nach Gleichung 59) ist noch auf den jetzigen Fall angewendet

$$74)\qquad \Sigma\nu\mathfrak{g}_p = \Sigma\nu\left(\frac{R}{J} + \alpha\right) + 2\vartheta\,\Sigma\nu\beta.$$

Daraus folgt nach 61) der Werth von $\Sigma\nu\beta$

$$75)\qquad \Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu\mathfrak{g}_p - \Sigma\nu(\mathfrak{g}_p)_0}{2\vartheta} = \frac{\Sigma\nu\mathfrak{g}_p - 3{,}5\,\Sigma\nu}{2\vartheta}.$$

Endlich ist hierin nach Gleichung 6_2), weil hier Q dem $\mathfrak{r}$ entspricht, noch

$$76)\qquad Q_0 = Q - 3{,}5\,\vartheta\,\Sigma\nu - \vartheta^2\Sigma\nu\beta,$$

wenn Q die Wärmetönung bei der Temperatur ϑ bedeutet, somit zu Folge Gleichung 75)

$$77)\qquad Q_0 = Q - 1{,}75\,\vartheta\,\Sigma\nu - \frac{\vartheta\,\Sigma\nu\mathfrak{g}_p}{2}.$$

Damit stehen alle Daten zur Auswerthung der Formel 72_2) zur Verfügung. Es werden folgende thermische Dissociationen der Betrachtung unterzogen:

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2,$$
$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2,$$
$$2\,NO = N_2 + O_2,$$
$$2\,HCl = H_2 + Cl_2.$$

Für die beiden ersten Dissociationen ist die Gleichgewichtsformel

$$78)\qquad K = \frac{p_{H_2}^2\,p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}, \quad = \frac{p_{CO}^2\,p_{O_2}}{p_{CO_2}^2},$$

für die beiden folgenden

$$79) \qquad K = \frac{p_{N_2} p_{O_2}}{p^2_{NO}}, \quad = \frac{p_{H_2} p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}}.$$

Ist γ der Dissociationsgrad, so haben wir für die beiden ersten Fälle

$$80) \qquad K = \frac{\gamma^2 \frac{\gamma}{2}}{(1-\gamma)^2} = \frac{\gamma^3}{2(1-\gamma)^2},$$

für die beiden anderen Fälle

$$81) \qquad K = \frac{\frac{\gamma}{2}\frac{\gamma}{2}}{(1-\gamma)^2} = \frac{\gamma^2}{4(1-\gamma)^2}.$$

Die Formeln werden bei Atmosphärendruck angewendet, wo erfahrungsmässig die Dissociation eine nur geringe ist. Sie gehen dann über in

$$82) \qquad K = \frac{\gamma^3}{2} \text{ bezw. } = \frac{\gamma^2}{4}.$$

Für Wasserdampf wird bei $\vartheta = 450$ angesetzt

$$(\mathfrak{g}_p)_{H_2O} = 8{,}02, \quad (\mathfrak{g}_p)_{H_2} = (\mathfrak{g}_p)_{O_2} = 6{,}9.$$

Zugleich ist

$$\nu_{H_2} = 2, \quad \nu_{O_2} = 1, \quad \nu_{H_2O} = -2, \quad \nu_{CO} = 2, \quad \nu_{O_2} = 1, \quad \nu_{CO_2} = -2;$$

$$\nu_{N_2} = 1, \quad \nu_{O_2} = 1, \quad \nu_{NO} = -2, \quad \nu_{H_2} = 1, \quad \nu_{Cl_2} = 1, \quad \nu_{HCl} = -2.$$

In den beiden ersten Fällen wird $\Sigma\nu = 1$, in den beiden letzten $\Sigma\nu = 0$.

Hiernach berechnet Herr Nernst $\Sigma\nu\beta$ zu 0,000 64[1]).

Für Q wird bei $\vartheta = 373$ der Werth 116 000 angegeben. Daraus folgt dann bei ϑ

$$Q = 114\,600 + 3{,}5\,\vartheta + 0{,}000\,64\,\vartheta^2, \quad Q_0 = 114\,600$$

und

$$3 \log\gamma = -\frac{25\,050}{\vartheta} + 1{,}75 \log\vartheta + 0{,}000\,13\,\vartheta + 0{,}1,$$

denn es ist nach der Zusammenstellung S. 1074

$$\mathfrak{C} = 2 \times 2{,}2 + 2{,}8 - 2 \times 3{,}7 = -0{,}2.$$

Aus dieser letzteren Formel wird für vorhandene Werthe des γ die Temperatur ϑ berechnet. Die Vergleichung mit den durch Beobachtung von Herrn Nernst und v. Wartenberg ermittelten Beträgen ergiebt:

[1]) statt 0,001 28?

$100\,\gamma$	ϑ		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,0189	1480	1473	+ 7
0,181	1802	1760	+ 42

Für Kohlensäure wird angesetzt bei $\vartheta = 473$

$$(\mathfrak{g}_p)_{CO_2} = 10{,}05, \quad (\mathfrak{g}_p)_{CO} = (\mathfrak{g}_p)_{O_2} = 6{,}9,$$

woraus folgt

$$\Sigma \nu \beta = -0{,}0031.$$

Sodann $Q = 136\,000$ bei $\vartheta = 290$, also $Q = 135\,300 + 3{,}5\,\vartheta - 0{,}0031\,\vartheta^2$ und

$$log\,K = -\frac{29\,600}{\vartheta} + 1{,}75\,log\,\vartheta - 0{,}000\,67\,\vartheta + 3{,}6,$$

also

$$3\,log\,\gamma = -\frac{29\,600}{\vartheta} + 1{,}75\,log\,\vartheta - 0{,}000\,67\,\vartheta + 3{,}9,$$

indem $\Sigma \nu \mathfrak{C} = 2 \times 3{,}6 + 2{,}8 - 2 \times 3{,}2 = +3{,}6$ ist.

Die Vergleichung mit den Beobachtungen der oben genannten Herren ergiebt:

$100\,\gamma$	ϑ		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,004 19	1300	1369	— 69
0,029	1478	1552	— 74

Ausserdem hat man bei $\vartheta = 290$ für $100\,\gamma$

	beob.	ber.
bei H_2O	$10^{-25,3}$	$10^{-25,31}$
„ CO_2	$10^{-29,0}$	$10^{-29,35}$

„Die Zahlen stimmen sehr gut überein; wahrscheinlich sind die rein thermochemisch berechneten Werthe bei niederen Temperaturen sogar genauer“, sagt Herr Nernst.

Weniger gut ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung bei Stickoxyd. Da hier $\Sigma \nu = 0$ und $(\mathfrak{g}_p)_{NO}$ nur sehr wenig von $(\mathfrak{g}_p)_{O_2}$ oder $(\mathfrak{g}_p)_{N_2}$ verschieden ist, muss $\Sigma \nu \beta$ geringfügig sein. Herr Nernst findet diese Grösse gleich $+ 0{,}0004$ und setzt für $\vartheta = 290$, $Q = 43\,200$, also allgemein $Q = 43\,163 + 0{,}0004\,\vartheta^2$.

Da zugleich $\Sigma \nu \mathfrak{C} = 2{,}6 + 2{,}8 - 7{,}4 = -2{,}0$ [1]) ist, so würde folgen

[1]) Herr Nernst hat $+ 2{,}0$, was aber auf einem Druckfehler beruhen muss, wie die weiteren Zahlen darthun.

$$log\,K = -\frac{9450}{\vartheta} + 0{,}000\,08\,\vartheta - 2{,}0.$$

Herr **Nernst** hat die Bildung des Stickoxyds aus atmosphärischer Luft beobachtet, es findet also nicht die Formel unter 79) Anwendung, sondern die

83)
$$K = \frac{x^2}{\left(79{,}2 - \frac{x}{2}\right)\left(20{,}5 - \frac{x}{2}\right)},$$

wo x den Bruchtheil Stickoxyd bedeutet, der sich bei der betreffenden Temperatur bildet. Es wird dann

$$log\,K = 2\,log\,x - log\left(79{,}2 - \frac{x}{2}\right) - log\left(20{,}5 - \frac{x}{2}\right),$$

und da x sehr klein ist

$$log\,K = 2\,log\,x - log\,79{,}2 - log\,20{,}5 = 2\,log\,x - 3{,}2.$$

Hiernach findet man:

x	ϑ		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,0037	1825	1624	+ 201
0,01	2205	1898	+ 307

Bei Chlorwasserstoff wird unmittelbar $(\mathfrak{g}_p)_{HCl} = (\mathfrak{g}_p)_{H_2} = (\mathfrak{g}_p)_{Cl_2}$ gesetzt. Damit fällt $\Sigma\nu\beta$ fort. Die Gleichung lautet hiernach mit $\Sigma\nu\mathfrak{C} = 2{,}2 + 3{,}0 - 6{,}0 = -0{,}8$

$$log\,K = -\frac{44\,000}{4{,}571\,\vartheta} - 0{,}8,$$

und somit wäre

$$2\,log\,\gamma = -\frac{9626}{\vartheta} - 0{,}8 + log\,4 = -\frac{9626}{\vartheta} - 0{,}19.$$

Nimmt man nicht den Dissociationsgrad γ, sondern das Druckverhältniss

84)
$$\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}} = \frac{p_{Cl}}{p_{HCl}} = x$$

als Variable, was von Herrn **Nernst** geschieht, so wird

$$log_{10}\,x = -\frac{4813}{\vartheta} - 0{,}4.$$

Dieses Beispiel nun gehört unmittelbar zu dem Gegenstande, mit dem wir uns beschäftigen. Es ist nämlich die elektromotorische Kraft einer Chlorknallgaskette (S. 958)

85)
$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\,log\,\frac{p'_{H_2}p'_{Cl_2}}{K\,p'^2_{HCl}} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\,log\,\frac{p'_{H_2}p'_{Cl_2}}{x^2\,p'^2_{HCl}},$$

p'_{H_2}, p'_{Cl_2} sind die Partialdrucke des Wasserstoffs und des Chlors an den Elektroden, p'_{HCl} bedeutet den Partialdruck der Salzsäure über der Lösung. Für eine sechsfach normale Salzsäure war bei einer Temperatur von 30°

$$p'_{HCl} = 0{,}52 \text{ mm}, \quad p'_{H_2} = p'_{Cl_2} = 750 \text{ mm}.$$

Demnach wird

$$P = 0{,}0601 \left(log_{10} \frac{750}{0{,}52} + \frac{4813}{303} + 0{,}4 \right) = 1{,}168 \text{ Volt.}$$

Herr Dolezalek hatte 1,160 gefunden (S. 918), eine der berechneten fast gleiche Zahl.

Für Ammoniak hatte die Vergleichung der Berechnung mit den Beobachtungen des Herrn Haber zu sehr erheblichen Differenzen geführt. Die daraufhin von Herrn Nernst selbst über die Bildung des Ammoniaks unternommenen Untersuchungen erwiesen aber erheblich bessere Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Theorie [1]).

2. Wir nehmen weiter eine Flüssigkeit mit ihrem Dampfe und einen festen Körper mit seinem Dampfe. Wir haben für die Dampfdruckkurven

der Flüssigkeit

$$86) \quad log\, p = \frac{J}{R}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta} + 3{,}5\, log\, \vartheta + (\beta - \beta')\vartheta\right) + C' + log\, \overline{R},$$

des festen Körpers

$$87) \quad log\, \overline{p} = \frac{J}{R}\left(-\frac{\mathfrak{f}_0}{\vartheta} + 3{,}5\, log\, \vartheta + (\beta - \overline{\beta}')\vartheta\right) + C' + log\, \overline{R}.$$

Beim Schmelzpunkt des festen Körpers setzt Herr Nernst

$$88) \quad log\, p = log\, \overline{p},$$

und bekommt so für die Schmelztemperatur ϑ_0 die Gleichung

$$89) \quad \vartheta_0^2 = \frac{\mathfrak{f}_0 - \mathfrak{r}_0}{\beta' - \overline{\beta}'}.$$

Weiter wird nach 38) und 41) unter Fortlassung der Grösse $\frac{p}{p'}$, also bei im Verhältniss zum kritischen Druck geringen Drucken, angenommen

$$90) \quad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + 3{,}5\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta^2, \quad \mathfrak{f} = \mathfrak{f}_0 + 3{,}5\,\vartheta + (\beta - \overline{\beta}')\,\vartheta^2,$$

somit

$$91) \quad \mathfrak{r} - \mathfrak{f} = \mathfrak{r}_0 - \mathfrak{f}_0 - (\beta' - \overline{\beta}')\,\vartheta^2.$$

[1]) Nach Mittheilung des Herrn Nernst in der Versammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Mai 1907.

Da wir zugleich haben

92) $$\mathfrak{l} = \mathfrak{r} - \mathfrak{f},$$

woselbst $\mathfrak{l}$ die Schmelzwärme bedeutet, wird

93) $$\mathfrak{l}_{\vartheta_0} = \mathfrak{l}_0 - (\beta' - \overline{\beta}')\,\vartheta_0^2.$$

Damit geht die Gleichung 89) über in

94_1) $$\vartheta_0^2 = -\frac{\mathfrak{l}_{\vartheta_0}}{2(\beta' - \overline{\beta}')},$$

und zugleich erhält man

95) $$\mathfrak{l}_{\vartheta_0} = 2(\mathfrak{r}_0 - \mathfrak{f}_0) = 2\,\mathfrak{l}_0.$$

Alle diese Gleichungen, auch die letzte, hat Herr Nernst ermittelt. Aber diese letzte Gleichung zeigt, dass sie nur eine sehr beschränkte Anwendung zulassen. Bei der Schmelztemperatur soll nach ihr die Schmelzwärme doppelt so gross sein, wie wenn die Schmelzung beim absoluten Nullpunkt erfolgt. Indessen giebt es nach 89) überhaupt nur eine Schmelztemperatur. Letzteres trifft bekanntlich nicht zu (Bd. 2, S. 236 ff.). Will man deshalb die Constanten $\mathfrak{r}_0$, $\mathfrak{f}_0$, β, $\overline{\beta}'$, $\mathfrak{l}_0$ als noch vom Drucke abhängig ansehen, so würde auch das den Bestand der Gleichung 95) nicht rechtfertigen, denn $\mathfrak{l}_{\vartheta_0}$ müsste zuletzt bei $\vartheta_0 = 0$ in $\mathfrak{l}_0$ übergehen, nicht in $2\,\mathfrak{l}_0$, wie die Gleichung 95) verlangt. Zahlenmässig könnte die Gleichung bestehen bleiben, wenn mit fallenden ϑ_0 allmählich $\mathfrak{r}_0 = \mathfrak{f}_0$ würde. Es müssten dann $\mathfrak{l}_{\vartheta_0}$ und $\mathfrak{l}_0$ beide gegen 0 convergiren. Aber nur zahlenmässig, begrifflich bliebe die Unzulässigkeit der Formel 95) bestehen.

Also darf man die Formeln in der That nur für geringe Drucke anwenden.

Herr Nernst giebt der Formel 94_1) noch eine andere Gestalt.

Nach der Gleichung unter 57) ist

96) $$\mathfrak{g}_v - \mathfrak{g}_v' = \alpha - \alpha' + 2\vartheta(\beta - \beta'),\quad \mathfrak{g}_v - \overline{\mathfrak{g}}_v' = \alpha - \overline{\alpha}' + 2\vartheta(\beta - \overline{\beta}').$$

Da α' und $\overline{\alpha}'$ einander gleich gesetzt werden, hat man bei der Schmelztemperatur

96') $$\mathfrak{g}_v' - \mathfrak{g}_v' = 2\vartheta_0(\beta' - \overline{\beta}'),$$

somit auch

94_2) $$\vartheta_0 = -\frac{\mathfrak{l}_{\vartheta_0}}{\mathfrak{g}_v' - \overline{\mathfrak{g}}_v'}.$$

Da ϑ_0 und $-\mathfrak{l}$ positive Grössen bedeuten, muss stets $\mathfrak{g}_v' > \overline{\mathfrak{g}}_v'$ sein. In der That ist auch die specifische Wärme der Flüssigkeiten grösser als diejenige der entsprechenden festen Substanzen (Bd. 2, S. 213). Wie Herr Nernst mittheilt, hat Herr Tammann die Formel 94_2) empirisch aufgestellt und sie in einzelnen Fällen bewahrheitet gefunden, in anderen Fällen jedoch scheint sie „völlig zu versagen“.

Macht man von den allgemeineren Gleichungen unter 38) Gebrauch, so gehen die Beziehungen 93), 94) über in

93') $$\mathfrak{l}_{\vartheta_0} = [\mathfrak{l}_0 - (\beta' - \bar{\beta}')\,\vartheta_0^2]\left(1 - \frac{p}{p'}\right),$$

94'₁) $$\vartheta_0^2 = -\frac{1}{1 - \frac{p}{p'}}\,\frac{\mathfrak{l}_{\vartheta_0}}{2(\beta' - \bar{\beta}')},$$

94'₂) $$\vartheta_0 = -\frac{1}{1 - \frac{p}{p'}}\,\frac{\mathfrak{l}_{\vartheta_0}}{\mathfrak{g}_v' - \bar{\mathfrak{g}}_v'}.$$

Die Gleichung 95) aber würde

95') $$\mathfrak{l}_{\vartheta_0} = 2\left(1 - \frac{p}{p'}\right)\mathfrak{l}_0.$$

Diese Gleichung könnte widerspruchslos auch im absoluten Nullpunkt der Temperatur bestehen, wenn der Druck p_0, bei welchem ein Körper in diesem Nullpunkt der Temperatur schmölze, gleich wäre

$$p_0 = \frac{1}{2}\,p'.$$

An eine solche Beziehung ist aber nicht zu denken [1]), angesichts der so ausserordentlich geringen Aenderung der Schmelztemperatur mit dem Druck und angesichts des Umstandes, dass ja die Schmelztemperatur mit wachsendem Druck fallen und steigen kann (Bd. 2, S. 236 ff.).

Endlich darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Ausgangsgleichung 88) zur Berechnung der Schmelztemperatur nach dem Satze von Kirchhoff (Bd. 2, S. 259 f.) nicht genau sein kann, da über der festen Phase ein anderer Dampfdruck herrscht wie über der flüssigen bei gleicher Temperatur, wo also die feste Phase in die flüssige übergehen kann. Der Unterschied der Dampfdrucke wächst anscheinend mit fallender Temperatur, und es lässt sich nicht sagen, wie gross die Abweichung der Annahme unter 88) von den wirklichen Verhältnissen sein kann

Die Umwandlung zweier fester Modificationen eines Stoffes in einander, betrachtet Herr Nernst nach den gleichen Gesichtspunkten wie die Aenderung des Aggregatzustandes. Demnach blieben alle obigen Formeln bestehen, indem man nur β' auf die eine feste Phase, $\bar{\beta}'$ auf die andere modificirte feste Phase bezöge.

[1]) Die Gleichung 38) zeigt übrigens, dass $p_0 = 0$, sein müsste. Die Formeln haben eben kein so weites Anwendungsgebiet, worauf hinzuweisen doch wohl nicht ohne Nutzen ist.



Für eine beliebige Reaction zwischen lauter festen oder zwischen lauter flüssigen Substanzen setzt Herr Nernst (S. 1064)

$$97)\qquad Q = Q_0 + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta,$$

$$98)\qquad \frac{1}{J} W = Q_0 - \vartheta^2 \Sigma \nu \beta,$$

also für die Umwandlungstemperatur ϑ_0

$$99)\qquad \vartheta_0^2 = \frac{Q_0}{\Sigma \nu \beta},$$

was den früheren Gleichungen entspricht. Soll eine Umwandlung unerreichbar sein, so muss man haben

$$100)\qquad \Sigma \nu \beta = 0.$$

Das betraf alles Gleichgewichte in homogenen Systemen. Herr Nernst hat auch den Fall des Gleichgewichts in heterogenen Systemen untersucht. Die allgemeine Form der Reaction ist hier

$$\Sigma n a + \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \longrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$$

Die a sind Molekelngattungen, welche in festem oder flüssigem Zustande als „Bodenkörper“ in steter Berührung mit dem System $A_1, A_2, \ldots$ stehen und sich mit den Molekelnzahlen n an der Réaction betheiligen. Dementsprechend setzt Herr Nernst

$$101)\qquad \log K \overline{R} \vartheta = \frac{J}{\overline{R}} \Big(- \frac{Q_0}{\vartheta} + 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta) \vartheta \Big) + \Sigma \nu (C' + \log \overline{R}),$$

die b entsprechen den β und beziehen sich auf die Bodenkörper. Die Grösse $\Sigma n b + \Sigma \nu \beta$ bestimmt man in ganz derselben Weise wie früher (S. 1075) $\Sigma \nu \beta$. Es ist also

$$102)\qquad \Sigma n b + \Sigma \nu \beta = \frac{\Sigma n \mathfrak{g} + \Sigma \nu \mathfrak{g}_p - 3{,}5 \Sigma \nu}{2 \vartheta},$$

die $\mathfrak{g}$ sind die molecularen specifischen Wärmen der Bodenkörper.

Herr Nernst hat nach diesen Formeln mehrere Beispiele berechnet. In allen Fällen ist $K \overline{R} \vartheta = p$, also

$$103)\qquad \log p = \frac{J}{\overline{R}} \Big(- \frac{Q_0}{\vartheta} + 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta) \vartheta \Big) + \Sigma \nu (C' + \log \overline{R}),$$

oder wegen

$$104)\qquad Q = Q_0 + 3{,}5 \vartheta + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta,$$

$$105)\qquad \log p = \frac{J}{\overline{R}} \Big(- \frac{Q - 3{,}5 \vartheta - \vartheta^2 \Sigma \nu \beta}{\vartheta} + 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta) \vartheta \Big) + \Sigma \nu (C' + \log \overline{R}).$$

Rechnet man mit Atmosphären als Einheit des Druckes, so ist bei Atmosphärendruck

$$\frac{J}{\overline{R}}\frac{Q}{\vartheta} = \frac{J}{\overline{R}}\left(3,5 + \vartheta \Sigma \nu \beta + 1,75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta)\vartheta\right) + \Sigma \nu (C' + \log \overline{R}). \tag{106}$$

Chlorammonium dissociirt sich in Salzsäure und Ammoniak, beide senken sich und bilden wieder Chlorammonium. Aus der obigen Formel berechnet Herr Nernst für diesen Fall die Grösse $\frac{Q}{\vartheta}$ bei $\vartheta = 290$ gleich 33,2, bei $\vartheta = 358$ gleich 32,9, also wesentlich den gleichen Werth. Er führt nun an, dass Herr Forcrand bei anderen Metallchlorid-Ammoniak-Verbindungen, folgende Ergebnisse erlangt habe:

$$ZnCl_2 + 6\,NH_3 : \vartheta = 332,\ Q = 11000,\ \frac{Q}{\vartheta} = 33,13$$

$$CaCl_2 + 4\,NH_3 : \vartheta = 315,\ Q = 10290,\ \frac{Q}{\vartheta} = 32,66$$

$$2\,AgCl + 3\,NH_3 : \vartheta = 341,\ Q = 11580,\ \frac{Q}{\vartheta} = 33,96$$

$$PdCl_2 + 4\,NH_3 : \vartheta = 483,\ Q = 15560,\ \frac{Q}{\vartheta} = 32,22$$

$$LiCl + 2\,NH_3 : \vartheta = 367,\ Q = 11600,\ \frac{Q}{\vartheta} = 31,61$$

$$CuCl_2 + 6\,NH_3 : \vartheta = 363,\ Q = 11150,\ \frac{Q}{\vartheta} = 30,72$$

Die Zahlen für $\frac{Q}{\vartheta}$ sind wenig von einander verschieden, im Mittel geben sie 32,38 für $\vartheta = 367$, also auffallend mit der oben für Chlorammonium berechneten übereinstimmend.

In ähnlicher Weise berechnet er mit der Näherungsformel

$$\log p = -\frac{Q}{4,571\,\vartheta} + 1,75 \log \vartheta + 3,2 \tag{107}$$

als Dissociationstemperatur des Calciumcarbonats bei Atmosphärendruck, indem $Q = 42500$ genommen wird, $\vartheta = 1091$, während Herr Le Chatelier 1100 und Herr Brill 1098 gefunden hatten.

In der zweiten Arbeit, die Herr Nernst[1]) über diesen Gegenstand verfasst hat, führt er die Berechnungen besonders für condensirte Systeme — feste und hinlänglich weit vom kritischen Zustand ferne

[1]) Vergl. S. 1059, Anmerkung.

flüssige Phasen — und gewinnt dadurch für seine Theorie eine neue Wendung. Für solche Systeme ist [S. 1064, Gl. 29_1) u. 29_2)]

$$U = JQ,$$

also wäre Gleichung 12') zu schreiben

108) $$W - JQ = \vartheta \frac{\partial W}{\partial \vartheta}.$$

Er setzt dann, wie früher die Grösse Q, jetzt die Grösse U als algebraische Function der Temperatur an. Dadurch gewinnt er den Vortheil, nur dieser Hauptgleichung zu bedürfen, während in dem ersten Verfahren auch die Planck-van't Hoff'sche Beziehung erforderlich war, deren Geltungsbereich beschränkt ist. Nehmen wir also für eine Phase an

109) $$Q = Q_0 + \alpha\vartheta + \beta\vartheta^2 + \gamma\vartheta^3 + \delta\vartheta^4 + \cdots,$$

so wird

110) $$\frac{1}{J} W = Q_0 + a\vartheta - \alpha\vartheta \log\vartheta - \beta\vartheta^2 - \frac{\gamma}{2}\vartheta^3 - \frac{\delta}{3}\vartheta^4 - \cdots,$$

worin a eine willkürliche Constante bedeutet.

Nun soll wieder, da $U = JQ$ ist

111) $$J\left(\frac{\partial Q}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = \left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0}$$

sein. Daraus folgt

$$(\alpha + 2\beta\vartheta + 3\gamma\vartheta^2 + 4\delta\vartheta^3 + \cdots)_{\vartheta=0}$$
$$= \left(a - \alpha - \alpha\log\vartheta - 2\beta\vartheta - \frac{3}{2}\gamma\vartheta^2 - \frac{4}{3}\delta\vartheta^3 - \cdots\right)_{\vartheta=0},$$

somit

112) $$a = 0, \qquad \alpha = 0.$$

Demnach haben wir anzusetzen

113) $$\begin{cases} Q = Q_0 + \beta\vartheta^2 + \gamma\vartheta^3 + \cdots \\ \frac{1}{J} W = Q_0 - \beta\vartheta^2 - \frac{\gamma}{2}\vartheta^3 - \cdots \end{cases}$$

Hätte man wie früher $\gamma = 0$ angesetzt, so wäre

114) $$\begin{cases} Q = Q_0 + \beta\vartheta^2 \\ \frac{1}{J} W = Q_0 - \beta\vartheta^2, \end{cases}$$

welche Gleichungen den Gleichungen unter 97) und 98) entsprechen.

Sie führen bei zwei Stoffen, die sich in einander umwandeln, zu der Beziehung [vergl. Formel 57)]:

115) $$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = 2\beta\vartheta = c_2 - c_1,$$

woselbst c_2, c_1 die specifischen Wärmen dieser Stoffe sind.

Die Gleichungen gelten für reine Substanzen, das heisst für Substanzen, die während der Umsetzungen ihre innere Art nicht ändern,

sondern nur in einander übergehen, wie Eis in Wasser, die verschiedenen Modificationen des Schwefels in einander, kryohydratische Lösungen in ihre Erstarrungsproducte u. s. f.

Die Darstellung unter 114) wird auf die Untersuchungen des Herrn Brönstedt[1]) über die Umwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen Schwefel angewandt. Bei $\vartheta = 273$ findet letzterer für die Umwandlungswärme Q[2]) $= 2{,}40$ Grammcalorien für je 1 g Schwefel. Herr Tammann hatte bei der Umwandlungstemperatur selbst, bei $\vartheta_0 = 273 + 95{,}4 = 368{,}4$ ermittelt, $Q = 3{,}12$. Demnach wäre nach Gleichung 115)

$$\beta = \frac{0{,}72}{95{,}4 \times 641{,}4} = 0{,}0000118.$$

Bei 56° ergäbe sich hieraus

$$2\beta\vartheta = 0{,}0077.$$

Nach Regnault ist bei dieser Temperatur

$$c_2 - c_1 = 0{,}1844 - 0{,}1764 = 0{,}0080,$$

was mit der obigen Zahl ganz gut übereinkommt. Es wird

$$Q = 1{,}55 + 1{,}14 \times 10^{-5}\,\vartheta^2$$

angesetzt. Gleichung 114) giebt dann

$$\frac{1}{J}W = 1{,}55 - 1{,}14 \times 10^{-5}\,\vartheta^2.$$

Durch Löslichkeitsuntersuchungen hat Herr Brönstedt gerade diese Grösse ermittelt. Folgende Zusammenstellung enthält die beobachteten mit den nach der letzten Formel berechneten Zahlen.

ϑ	$\frac{1}{J}W'$ (+ gewonnene Umwandlungsarbeit, — verlorene) $= -\frac{1}{J}W$				
	Beobachtet	Berechnet		Differenz	
		nach Nernst	nach Brönstedt	nach Nernst	nach Brönstedt
273	+ 0,718	+ 0,700	+ 0,710	+ 0,018	+ 0,008
288,5	+ 0,639	+ 0,601	+ 0,601	+ 0,038	+ 0,038
291,6	+ 0,629	+ 0,581	+ 0,588	+ 0,048	+ 0,041
298,3	+ 0,569	+ 0,536	+ 0,533	+ 0,033	+ 0,036
368,4	0	+ 0,003	0	— 0,003	0
373,0	— 0,040	— 0,036	— 0,040	— 0,004	0
383,0	— 0,129	— 0,121	— 0,130	— 0,008	+ 0,001
393,0	— 0,208	— 0,211	— 0,222	+ 0,003	+ 0,014
403,0	— 0,288	— 0,302	— 0,316	+ 0,014	+ 0,028
413,0	— 0,365	— 0,394	— 0,411	+ 0,029	+ 0,046
423,0	— 0,440	— 0,490	— 0,509	+ 0,050	+ 0,069

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 371 (1906). — [2]) Wenn octaëdrischer Schwefel in prismatischen übergeht, wird Wärme absorbirt.

Mit der Berechnung nach Herrn Brönstedt hat es folgende Bewandtniss. Der Genannte geht, wie Herr Nernst, von der Gleichung unter 108) aus, die er in 115) umwandelt. Da nach Gleichung 108) auch ist

$$116_1)\qquad \vartheta\frac{\partial^2 W}{\partial\vartheta^2} = -J\frac{\partial Q}{\partial\vartheta},$$

so folgt

$$116_2)\qquad \frac{\partial^2 W}{\partial\vartheta^2} = -\frac{J(c_2-c_1)}{\vartheta},$$

woraus sich, wenn $c_2 - c_1$ als von ϑ unabhängig angesehen und mit W' eine gewonnene Arbeit bezeichnet wird,

$$117)\qquad \frac{1}{J}\frac{\partial W'}{\partial\vartheta} = (c_2-c_1)\,log\,\vartheta + Const.$$

ergiebt.

Bei der Umwandlungstemperatur ϑ_0 ist

$$118)\qquad W' = 0,\text{ somit } \frac{\partial W'}{\partial\vartheta} = \frac{JQ_0}{\vartheta_0}.$$

Dadurch bestimmt sich die Integrationsconstante und man bekommt

$$119)\qquad \frac{1}{J}\frac{\partial W'}{\partial\vartheta} = \frac{Q_0}{\vartheta_0} + (c_2-c_1)\,log\frac{\vartheta}{\vartheta_0}.$$

Führt man diesen Werth und $Q = Q_0 + (c_2 - c_1)(\vartheta - \vartheta_0)$ in Gleichung 108) ein, so wird also

$$120)\qquad \frac{1}{J}W' = Q_0\frac{\vartheta-\vartheta_0}{\vartheta_0} + (c_2-c_1)\left(\vartheta\,log\frac{\vartheta}{\vartheta_0} - (\vartheta-\vartheta_0)\right).$$

Das ist die Gleichung, nach der Herr Brönstedt seine Zahlen gerechnet hat. Sie giebt die Beobachtungen nicht ganz so gut wieder, wie die Nernst'sche einfachere Formel, hat aber freilich vor dieser den Vorzug der unmittelbareren Ableitung aus der Thermodynamik. Im Uebrigen sieht man, dass beide Formeln wesentlich nach einer Richtung liegende Differenzen hinterlassen und dass die Differenzen erst fallen und dann nach einer Richtung hin wachsen. Mit den gegebenen einfachen Formeln kann man diesen Gang nicht fortschaffen. Herr Brönstedt hat darum seine Formel auch verallgemeinert, indem er $c_2 - c_1$ als lineare Function der Temperatur annahm,

$$c_2 - c_1 = \lambda + \mu\vartheta.$$

Die Gleichung 120) geht dann über in

$$121)\qquad \frac{1}{J}W' = Q_0\frac{\vartheta-\vartheta_0}{\vartheta_0} + \lambda\left(\vartheta\,log\frac{\vartheta}{\vartheta_0} - (\vartheta-\vartheta_0)\right) + \frac{\mu}{2}\left(\vartheta^2 - \vartheta_0^2 - 2\vartheta\vartheta_0\,log\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right).$$

Bei Herrn Nernst's Ableitung müsste man von den allgemeineren Formeln unter 113) Gebrauch machen, dann wäre

$$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = 2\beta\vartheta + 3\gamma\vartheta^2, \tag{122}$$

$$\frac{1}{J} W = Q_0 - \beta\vartheta^2 - \frac{\gamma}{2}\vartheta^3. \tag{123}$$

In beiden Fällen hätte man unbekannte Grössen zur Verfügung, um die Formeln den Beobachtungen anzupassen. Es genügt, darauf hinzuweisen.

Ein zweites Beispiel des Herrn Nernst betrifft die Bildung krystallwasserhaltiger Salze.

Es wird angenommen, dass der Vorgang so behandelt werden darf, als wenn Salz und Eis mit einander in Berührung gemischt sind und das Salz das Eis als Krystallwasser aufnimmt. Es ändert sich also die Concentration des Eises und damit sein Dampfdruck. Ist p_0 der Dampfdruck über dem Eise, wenn das Salz in bestimmter Hydratation sich befindet, p der Dampfdruck über dem Gemisch, wenn die Hydratation um eine Molekel Wasser zugenommen hat, so beträgt die Arbeit bei Zunahme des Krystallwassers um n Molekeln, indem die freie Energie des Dampfraumes um diesen Betrag sich ändert,

$$W = n\overline{R}\vartheta \log \frac{p_0}{p}. \tag{124}$$

Ist alles Eis in Krystallwasser übergegangen, so bedeutet p den Dampfdruck über dem erhöhten Hydrat.

Betrachtet wird der Uebergang

$$ZnSO_4,\ H_2O + 5\,H_2O = ZnSO_4,\ 6\,H_2O,$$

also mit $n = 5$.

Bei $\vartheta = 290$ ist nach Herrn Frowein $\log p = 0,8515$; p_0 der Dampfdruck des Eises bei gleicher Temperatur, 17° C., kann selbstverständlich nur durch Extrapolation gewonnen werden.

Aus einer Formel des Herrn Scheel wird $\log p_0 = 1,2276$ entnommen. Damit ergiebt sich $\frac{1}{J} W = 2493$, bei $\vartheta = 290$. Andererseits ist Q gleich der Bildungswärme des Hydrats abzüglich der Schmelzwärme des Eises, da das Eis als Wasser in das Salz eintritt. Nach Thomsen wird für die erstere Molecularwärme angesetzt 10790, für die letztere $5 \times 1597 = 7985$ (die Zahl 1597 soll die durch Extrapolation gewonnene Molecular-Schmelzwärme des Eises bei 17° C. sein). Hiernach wird zu Folge der Gleichungen 114), das

$$Q_0 = \frac{Q + \frac{1}{J} W}{2} = \frac{2493 + 2805}{2} = 2649$$

und

$$\beta = \frac{2805 - 2649}{(290)^2} = 1,9 \times 10^{-3},$$

somit

$$Q = 2649 + 1,9 \times 10^{-3}\,\vartheta^2,\quad \frac{1}{J}\,W = 2649 - 1,9 \times 10^{-3}\,\vartheta^2.$$

Aus der Gleichung für Q folgt

$$\frac{d\,Q}{d\,\vartheta} = 3,8 \times 10^{-3}\,\vartheta.$$

Es wäre also bei Zimmertemperatur

$$c_2 - c_1 = 3,8 \times 10^{-3} \times 290 = 1,10.$$

c_1 ist die Molecularwärme des reinen Eises und (Bd. 2, S. 213) gleich $0,5 \times 18 = 9$. Es ergiebt sich also die Zunahme der Molecularwärme c_2 des $ZnSO_4$ für je eine Molekel Wasser zu 10,1. Herrn Fittig's Versuche hatten beim Uebergang von $ZnSO_4, 7\,H_2O$ zu $ZnSO_4$ den Werth 65 ergeben, für ein Molekel H_2O also 9,3.

Was nun die Berechnung der elektromotorischen Kräfte nach seiner Theorie anbetrifft, wofür ein Beispiel nach den Dampfdruckformeln schon gegeben ist, so sagt Herr Nernst hinsichtlich der Anwendung der Formeln für condensierte Systeme hierüber Folgendes:

„Im Sinne unserer neuen Hypothese würde sich also die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente in folgender Weise allgemein berechnen lassen. Man denkt sich die betreffende galvanische Combination so variirt, nöthigenfalls unter Benutzung von Eis als Bodenkörper, dass in der Reactionsgleichung des stromliefernden Processes nur in reinem Zustande [keine Gemische oder Lösungen[1])] befindliche Substanzen vorkommen. Bei Kenntniss der thermochemischen Daten und der specifischen Wärme lassen sich dann die Coefficienten Q_0, β, γ berechnen, wodurch dann gleichzeitig W und damit die elektromotorische Kraft (sc. in dem herbeigeführten besonderen Zustande) gegeben ist. Durch Anwendung der bekannten Gesetze über die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Concentration, speciell bei verdünnten Lösungen der sogenannten osmotischen Theorie der Stromerzeugung, lassen sich dann die elektromotorischen Kräfte bei beliebigen Concentrationen berechnen.“

Man sieht, der Unterschied dieser Methode mit condensirten Systemen gegen die frühere mit Dämpfen besteht darin, dass hier die Kraft für einen bestimmten Zustand (im Allgemeinen den kryohydratischen) des Elements aus den Formeln der Theorie berechnet und dann mit Hilfe der allgemeinen Gleichungen für die elektromotorischen Kräfte auf beliebige andere Verhältnisse umgerechnet wird. Dort dagegen wurde der Zustand bestimmt, in dem die elektromotorische Kraft

[1]) Wie das zu verstehen, ist S. 1085 angegeben, Gemische und Lösungen sind zulässig, sie müssen sich aber wie einfache Körper verhalten.

einen bestimmten Werth, Null, hat, der des chemischen Gleichgewichts, und dann abermals mit den Gleichungen für die Stromerzeugung die Kraft für andere Zustände ermittelt.

Noch ist die Theorie zu neu, um ihre ganze Tragweite übersehen zu können und noch fehlt es an dem Erfahrungsmaterial gerade in der zweiten Anwendung, die Herr Nernst ihr gegeben hat. Schloss sie sich in ihrer ersten Bearbeitung an Verfahren an, die zuerst Gustav Kirchhof in die Thermodynamik eingeführt hat, und die dann Helmholtz mit so ausserordentlichem Erfolge gerade auf dem uns beschäftigenden Gebiete angewendet hat, so bietet sie in der zweiten Gestalt ganz neue Gesichtspunkte für die Berechnung und weist die Untersuchung in neue Bahnen.

106. Polarisation.

Während sich im Innern eines Elektrolyts bei der Stromleitung, abgesehen von secundären Vorgängen, nur Aenderungen der Concentration vollziehen, treten an den Elektroden unter allen Umständen besondere Aenderungen als Hauptvorgänge auf. Diese Aenderungen können von dreierlei Art sein.

Im einfachsten Falle beeinflussen sie weder die Substanz der Elektroden noch ihre Oberfläche. Die Elektroden nehmen dann lediglich an Substanz zu oder ab, indem die an ihnen abgeschiedenen Ionen von der Art der Molekeln ihrer Substanz selbst sind, oder indem sie durch Einwirkung dieser Ionen aufgelöst werden. Solche Elektroden sind die bis jetzt immer vorausgesetzten unpolarisirbaren Elektroden.

Im zweiten Falle können die Elektroden in ihrer Substanz selbst unverändert bleiben, aber an ihrer Oberfläche Veränderungen erfahren, indem sich dort Ionen anderer Art, als ihre Substanz ist, niederschlagen. So, wenn etwa Platinelektroden Verwendung finden und an ihnen ein anderes Metall als Platin sich abscheidet, oder wenn Gase an ihnen sich ablagern und auf der Oberfläche eine Schicht bilden.

Im dritten Falle endlich können die den Elektroden substanzfremden Ionen in das Innere dieser Elektroden dringen und mit ihnen Amalgame oder Legirungen bilden, oder sie mit Gasen durchtränken.

Offenbar gehören die beiden letzten Fälle zusammen, denn in beiden Fällen ist der Zustand der Elektroden an der Berührungsstelle mit dem Elektrolyt gegen den ursprünglichen Zustand verändert. Wir nennen solche Elektroden galvanisch polarisirte und den Vorgang ihrer Veränderung galvanische Polarisation.

Polarisirte Elektroden können wie Elektroden einer Art wirken oder wie gemischte Elektroden, das erstere tritt ein im zweiten Falle, das andere im dritten. Eine Platinkathode, an der sich Kupfer abscheidet, wirkt zuletzt wie eine Kupferkathode, eine Quecksilberkathode, in der sich Natriumionen lösen, giebt eine gemischte Elektrode. Da

nun vom Zustande der Elektrode die elektromotorische Kraft gegen das Elektrolyt abhängt, so folgt, dass bei polarisirbaren Elektroden diese Kraft mit dem Gange des Stromes sich stetig ändert, bis die betreffende Elektrode eine Beschaffenheit angenommen hat, in der sie verharrt. Schlägt sich also auf einer Platinkathode Kupfer nieder, so wirkt die Kathode nur im ersten Moment als eine Platinkathode. Dann beginnt das niedergeschlagene Kupfer seine elektromotorische Wirksamkeit mit derjenigen des Platins zu vereinigen; wir haben eine gemischte Elektrode. In dem Maasse, wie sich das Platin mehr und mehr mit Kupfer überzieht, waltet dieses mehr und mehr vor. Und zuletzt, wenn die ganze mit dem Elektrolyt in Berührung stehende Oberfläche sich mit Kupfer überzogen hat, ist für die elektromotorische Wirksamkeit gegen das Elektrolyt nur noch das Kupfer entscheidend, das Platin ist ausgeschaltet, hinter dem Kupfer gegen das Elektrolyt verborgen. Und nun treten constante Verhältnisse ein, denn weiter sich niederschlagendes Kupfer fügt eben nur Kupfer zu Kupfer und ändert nichts an der Art der mit dem Elektrolyt sich berührenden Substanz.

Nehmen wir als zweites Beispiel eine Quecksilberkathode in wässeriger Natriumhydroxydlösung, so wird das Natrium nach der Abscheidung sich in dem Quecksilber lösen, mit ihm ein Amalgam bilden. Die Kathode nimmt mehr die Eigenschaft einer Natrium-Amalgamkathode an. Das geht so lange, als Natrium sich noch in dem Quecksilber zu lösen vermag. Ist das Quecksilber an diesem Metall gesättigt, so treten constante Verhältnisse ein, indem alles weiter sich abscheidende Natrium mit dem Lösungswasser sich zu Natriumhydroxyd umsetzt. Ganz analog sind die Verhältnisse bei der Abscheidung von Gasen an den Elektroden. Bleiben sie auf der Oberfläche, so tritt Constanz ein, sobald ihre Schicht die Elektrode im Elektrolyt ganz bedeckt. Dringen sie in die Substanz der Elektroden ein, so kommt es auf die Aufnahmefähigkeit dieser Substanz an diesen Gasen an.

Man sieht aber, dass die Verhältnisse ziemlich complicirt sind. Eine Elektrode kann zuerst wie eine gemischte Elektrode wirken, solange sie die entladenen Ionen in sich löst, und zuletzt wie eine einfache, wenn nach Erschöpfung ihrer Aufnahmefähigkeit, diese Ionen weiterhin sich auf ihrer Oberfläche ausbreiten. Auch hängt vieles von äusseren Eingriffen ab. Gase zum Beispiel kann man durch Rühren der Lösung und Erschüttern der Elektroden zwingen, die letzteren zu verlassen. Davon und überhaupt von der Depolarisirung sprechen wir später.

Im Ganzen ergiebt sich jedoch, dass jede polarisirbare Elektrode zuerst oder dauernd wie eine gemischte Elektrode wirken kann, und zuletzt und dauernd wie eine einfache Elektrode anderer Art als die ursprüngliche Elektrode.

Der Betrag, um den sich die elektromotorische Kraft einer Elektrode gegen ein Elektrolyt durch die eben geschilderten Vorgänge ändert,

heisst die elektromotorische Kraft der Polarisation oder auch einfacher die Polarisation. Dieser Betrag wächst also mit Beginn des Stromes an und strebt in den praktischen Fällen einem Endwerth zu, der als Maximum der Polarisation bezeichnet wird.

Und nun leuchtet auch der Hauptsatz in der Theorie der Polarisation ein, dass nämlich in jedem Moment die elektromotorische Kraft einer polarisirten Elektrode gleich ist der elektromotorischen Kraft, die dieser Elektrode in Folge ihrer augenblicklichen Beschaffenheit gegen das Elektrolyt zukommt. Die Polarisation ist gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft abzüglich dieser neuen elektromotorischen Kraft. Die augenblickliche elektromotorische Kraft ist gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft abzüglich der Polarisation.

Dieser Satz ist schon sehr lange bekannt und leuchtet eigentlich von selbst ein. Gleichwohl wollen wir ihn noch an der Helmholtz'schen Lehre von der freien Energie untersuchen.

a) Theorie der Polarisation.

Wir gehen von demjenigen Falle der Polarisation aus, in welchem Auflösung der sich abscheidenden Ionen in die Substanz der Elektrode erfolgt. Wir können dann von einer Concentration der Ionen auch in der Elektrode sprechen und die Aenderung der freien Energie der Elektrode in der gleichen Weise darstellen, wie diejenige der freien Energie im Elektrolyt. Wir haben daher

für das Elektrolyt mit Bezug auf das betreffende Ion, dessen Concentration daselbst c sein soll,

$$F_e = \vartheta\,(\overline{R}\,\log c - \psi), \tag{1}$$

für die Elektrode, wenn für sie die betreffenden Grössen mit dem Index m ausgezeichnet werden,

$$F_m = \vartheta\,(\overline{R}\,\log c_m - \psi_m). \tag{2}$$

Also wird die Potentialdifferenz der Elektrode gegen das Elektrolyt, wie früher (S. 905) entwickelt,

$$P = \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\varepsilon\,e}\left(\log c_m - \log c + \frac{\psi - \psi_m}{\overline{R}}\right). \tag{3a}$$

Vor Beginn der Polarisation ist die gleiche Potentialdifferenz

$$P_0 = \frac{R\,\vartheta}{\varepsilon\,e}\left(-\log c_0 + \frac{\psi - \psi_m}{\overline{R}}\right). \tag{4}$$

Demnach wäre

$$P_0 - P = \frac{R\,\vartheta}{\varepsilon\,e}\,\log\frac{c}{c_m\,c_0} = \Pi. \tag{5}$$

Und das gäbe die elektromotorische Kraft der Polarisation in jedem Moment. Wenn c_m das Maximum erreicht hat, das es unter den gegebenen Umständen nur zu erreichen vermag, ist Π auf den höchsten Werth gestiegen, der in den praktisch wichtigen Fällen auch der Endwerth ist.

Findet keine Auflösung der abgeschiedenen Ionen statt, sondern nur Auflagerung an der Oberfläche, so lässt sich schwer sagen, wie die Rechnung zu führen sein möchte. Wir müssen annehmen, dass die Elektrode sich zwar sogleich mit einer Schicht des abgeschiedenen Ion bedeckt, dass aber, solange diese Schicht eine gewisse Dicke nicht überschritten hat, ihre Substanz noch durch diese Schicht hindurch wirkt. Dann sind die Verhältnisse von denen des ersten Falles im Wesen nicht verschieden und die Formel 5) kann auch hier zutreffen. Im Grenzfalle, wenn die Schicht so dick geworden ist, dass die Substanz der Elektrode nicht mehr durch sie zu wirken vermag, ist dann $c_m = 1$. Allein es ist dann ψ_m nicht mehr die der Elektrode in ihrem ursprünglichen Zustande angehörige Function, sondern die dem Niederschlage zuzuschreibende, denn jene Elektrode kommt gar nicht mehr in Frage.

Da auch, wenn Auflösung der Ionen in die Substanz der Elektrode stattfindet, das ψ_m sich mehr und mehr dem ψ_m des aufgelösten Stoffes nähern muss, schreiben wir nunmehr allgemein

$$\text{4 a)} \qquad P_0 = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(-\log c_0 + \frac{\psi - \psi_m^{(0)}}{\overline{R}}\right).$$

$$\text{5 a)} \qquad P_0 - P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{c}{c_m c_0} - \frac{\psi_m^{(0)} - \psi_m}{\overline{R}}\right) = \Pi$$

und für $c_m = 1$

$$\text{6 a)} \qquad P_0 - P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{c}{c_0} - \frac{\psi_m^{(0)} - \psi_m}{\overline{R}}\right) = \Pi_M.$$

Für die zweite Elektrode unterscheiden wir die Grössen durch Accente und haben entsprechend

$$\text{3 b)} \qquad P' = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(\log c'_m - \log c' + \frac{\psi' - \psi'_m}{\overline{R}}\right),$$

$$\text{4 b)} \qquad P'_0 = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(-\log c'_0 + \frac{\psi' - \psi'^{(0)}_m}{\overline{R}}\right),$$

$$\text{5 b)} \qquad P'_0 - P' = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(\log\frac{c'}{c'_m c'_0} - \frac{\psi'^{(0)}_m - \psi'_m}{\overline{R}}\right) = \Pi',$$

und für $c'_m = 1$

6b) $$P_0' - P' = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(\log\frac{c'}{c_0'} - \frac{\psi_m'^{(0)} - \psi_m'}{\overline{R}}\right) = \Pi_M'.$$

Sind die beiden Combinationen zum Element geschlossen, so wird, indem man

7) $$P_0' + P_0 = E_0, \quad P' + P = E,$$

8) $$\Pi' + \Pi = \mathfrak{P}$$

setzt,

9) $$E_0 - E = \mathfrak{P}$$

$$= \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon'}\log\frac{c'}{c_m' c_0'} - \frac{1}{\varepsilon}\log\frac{c}{c_m c_0} - \frac{\psi_m'^{(0)} - \psi_m^{(0)} - \psi_m' + \psi_m}{\overline{R}}\right).$$

Das giebt die Polarisation der ganzen Zelle.

Wenn die ursprünglichen Elektroden von gleichem Stoffe sind, wird

10) $$E_0 - E = \mathfrak{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon'}\log\frac{c'}{c_m' c_0'} - \frac{1}{\varepsilon}\log\frac{c}{c_m c_0} + \frac{\psi_m' - \psi_m}{\overline{R}}\right),$$

also von der Art dieses Stoffes nur so weit abhängig, als c_m', c_m sich dadurch bestimmen.

Im Uebrigen hängt alles ab von den in den Formeln vertretenen Concentrationen und man sieht, dass, abgesehen von Diffusion, die Kraft der Polarisation an einer Elektrode gleich ist der Kraft eines Concentrationselementes mit den Concentrationen des Elektrolyts c und $c_m c_0$ und mit Elektroden, deren freie Energien $\psi_m^{(0)}$ und ψ_m sind. Im stationären Zustande können jene Concentrationen gleich den Ausgangs- und Endconcentrationen sein. In gewissen Fällen können auch beide Elektroden des Vergleichsconcentrationselementes gleich werden, und zwar von der Art der Substanz der Elektrode, um die es sich handelt. Diese Vergleichung der Polarisation mit der Kraft eines Concentrationselementes ist nicht ohne Interesse.

Die Gleichungen für die elektromotorische Kraft der Polarisation bleiben auch bestehen, wenn zu den eigenen Kräften der Combination noch eine äussere elektromotorische Kraft hinzukommt, denn es ändern sich dann die Grössen P_0 und P um den gleichen Betrag. Wir können also unter P_0 und P irgend welche Kräfte verstehen, welche an einer Elektrode zu Beginn der Polarisation und im betrachteten Zeitpunkt des Vorganges herrschen. Und so wäre die Polarisationsformel nur von der Differenz dieser Kräfte abhängig, wenn nicht die Concentrationen durch die Höhe jeder der Kräfte bestimmt würden, was aber eben der Fall ist.

Wir schreiben jetzt die Gleichungen 5a) und 5b) in der Form

11) $$P_0 - \Pi = P, \quad P_0' - \Pi' = P'.$$

Zugleich rechnen wir alle Potentialdifferenzen positiv nach der einen Richtung, negativ nach der entgegengesetzten. Demnach wäre

$$12)\qquad P_0 + P_0' - (\Pi + \Pi') = P + P',$$

die momentane elektromotorische Kraft der Zersetzungszelle und entsprechend der Beziehung 10) hätten wir

$$13)\qquad E_0 - \mathfrak{P} = E.$$

b) Abscheidungs- und Zersetzungsspannung.

Die Polarisationen der beiden Elektroden können sich ganz verschieden verhalten. Wir nehmen erst an, dass nur eine der beiden Elektroden polarisirbar sei, die andere unpolarisirbar, etwa wie in der Kette

$$Pt \mid CuSO_4 \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4, Hg,$$

wo die linke Elektrode mit Pt polarisirbar, die rechte nicht polarisirbar ist. Dann entspricht $\mathfrak{P}$ der Grösse Π oder Π'. Wir wählen die erste Bezeichnung und haben

$$1)\qquad E_0 - \Pi = E.$$

Setzt der Strom ein, so beginnt Π von Null an zu wachsen, E dementsprechend abzunehmen; die Stromstärke fällt also bei constantem E_0 stetig. Strebt die Polarisation keinem bestimmten Endwerthe zu, so muss Π weiter bis zum Betrage von E_0 ansteigen, E also bis auf Null sinken und zuletzt der Strom aufhören. Vergrössern wir nunmehr E_0, so beginnt der Strom wieder zu fliessen; seine Stärke nimmt aber wiederum ab, bis Π den neuen Betrag von E_0 erreicht hat. So kann das Spiel beliebig fortgesetzt werden, unter Umständen bis das ganze Elektrolyt verbraucht ist, ohne dass man zu einem dauernden Strome gelangt.

Wenn jedoch die Polarisation nur bis zu einem Höchstbetrage anzusteigen vermag, so wird E auch nur bis zu einem Geringstbetrage sinken, der von E_0 abhängen muss. Wir bezeichnen den Höchstbetrag von Π mit Π_{max}.

Es erreicht dann E den niedrigsten Werth E_{min}, und es ist

$$2)\qquad E_0 - \Pi_{max} = E_{min}.$$

Ist nun $\Pi_{max} < E_0$, so wirkt E_{min} im Sinne von E_0, d. h. es findet Stromdurchgang durch das Elektrolyt statt und damit auch dauernde Elektrolyse. Würde jedoch Π_{max} über E_0 hinausgehen, so müsste E_{min} negativ werden. Da dieses nicht möglich ist, steigt Π nur bis E_0 an, und man bekommt $E = 0$. Im ersten Falle nimmt der Strom nach Einsetzen an Stärke stetig ab, bis zu einer Geringstintensität, die bestimmt ist durch die Beziehung

$$i = \frac{E_0 - \Pi_{max}}{w},$$

woselbst w den Widerstand des ganzen Kreises bedeutet, und bleibt dann auf dieser Intensität stehen. Im zweiten Falle geschieht das gleiche, die Intensität ist aber Null. Reguliren wir die ursprüngliche Potentialdifferenz so, dass beide Fälle zusammentreffen, also der Höchstbetrag der Polarisation mit dem Geringstbetrage Null der resultirenden Kraft zugleich stattfindet, so ist

3) $$\Pi_{max} = E_0.$$

Diesen besonderen Betrag der Ausgangskraft E_0 nennt man die Abscheidungsspannung an der betreffenden polarisirbaren Elektrode. Unterhalb dieser Spannung findet dauernde Ionenabscheidung nicht statt, bei dieser Spannung ist die dauernde Ionenabscheidung Null; oberhalb dieser Spannung geht die Ionenabscheidung dauernd vor sich. Hiernach also ist die elektromotorische Kraft der Höchstpolarisation gleich der Abscheidungsspannung. Es ist aber wohl zu beachten, dass es sich um die dauernde Abscheidung handelt, denn Ionenabscheidung tritt ja sofort ein, sowie der Strom einsetzt, da sonst der Strom gar keinen Durchgang durch das Elektrolyt fände. Nur nimmt diese erste Abscheidung, die ja auch die Polarisation herbeiführt, stetig, bis zum Geringstbetrage, ab, auf dem sie dann dauernd bleibt; um diesen Geringstbetrag handelt es sich.

Wir nehmen nunmehr eine Zersetzungszelle mit zwei polarisirbaren Elektroden.

Wenn von diesen Elektroden auch nur eine einen Höchstbetrag der Polarisation im gegebenen Elektrolyt nicht besitzt, wird ein stationärer Zustand immer nur mit der Stromintensität Null erreicht, wie hoch auch die Ausgangskraft angenommen wird. Bestehen jedoch für beide Elektroden Höchstbeträge der Polarisation, so wird stationärer Zustand mit von Null verschiedener Stromintensität eintreten, sobald die Ausgangskraft grösser ist als die Polarisation der beiden Elektroden zusammen im Höchstbetrage. Dabei kann die eine Elektrode einen höheren Höchstbetrag an Polarisation erreichen als die andere. Der Strom hört immer auf, wenn seine Kraft kleiner ist als die der Polarisation einer der beiden Elektroden. Den Grenzwerth von E_0

4) $$E_0 = \Pi_{max} + \Pi'_{max},$$

nach dessen Ueberschreitung ein dauernder Strom sich einstellt, nennt man die Zersetzungsspannung des Elektrolyts, sie ist gleich der Summe der Abscheidungsspannungen an den beiden Elektroden. Ausser diesen beiden Spannungen haben wir noch eine Bildungsspannung und eine Entwickelungsspannung, die beide auch als Ueberspannung bezeichnet werden können, zu unterscheiden. Von ihnen wird später die Rede sein. Alle Spannungen bezieht man auf Elektrolyte von der Concentration einer Molekel im Liter Lösung.

Eingehende Untersuchungen über die Abscheidungsspannung und Zersetzungsspannung verdanken wir Herrn Le Blanc[1]. Obwohl, wie bemerkt, die Abscheidungsspannung für die eine Elektrode von anderem Betrage zu sein vermag wie für die zweite Elektrode, können doch beide Spannungen zu derselben Zeit ihre entscheidenden Werthe erreichen. In diesem Falle treten Abscheidungsspannung an irgend einer der Elektroden und Zersetzungsspannung in der ganzen Zelle gleichzeitig ein. Diejenige elektromotorische Kraft, bei der die Polarisation an einer der Elektroden ihren Höchstbetrag erreicht hat, ist dann zugleich die Zersetzungsspannung. Ihre Differenz gegen die Abscheidungsspannung an der betreffenden Elektrode ist die Abscheidungsspannung an der anderen Elektrode. Findet Gleichzeitigkeit in der Constanz der Polarisationen nicht statt, so müssen beide Abscheidungsspannungen bestimmt werden, oder es bedarf einer Ermittelung der Zersetzungsspannung. Letztere ist leicht zu erhalten, da sie die elektromotorische Kraft darstellt, bei der der Strom dauernd zu werden beginnt.

Herr Le Blanc[1]) bestimmte die Polarisation an der Kathode verschiedener Zellen bei ansteigender äusserer elektromotorischer Kraft; diejenige Kraft, von der ab die Polarisation keine Aenderung mehr erfuhr, war die Zersetzungsspannung, und die constant gewordene Polarisation gab die Abscheidungsspannung an der Kathode. Nachfolgende Zusammenstellung enthält einige Angaben für wässerige Normallösungen. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

$^1/_1$ n-$CdSO_4$		$^1/_1$ n-$CuSO_4$		$^1/_1$ n-$AgNO_3$				$^1/_1$ n-$CdCl_2$	
Platinelektrode		Platinelektrode		Platinelektrode		Goldelektrode		Kupferelektrode	
E_e Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_e Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_e Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_e Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_e Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt
1,830	− 0,070	0,260	− 0,290	< 0,001	− 1,055	0,001	− 1,050	1,290	− 0,33[illegible]
1,934	+ 0,015	0,520	− 0,390	0,340	− 1,055	0,516	− 1,050	1,419	− 0,225
1,986	+ 0,055	0,780	− 0,430	0,520	− 1,055	0,645	− 1,045	1,548	− 0,102
2,038	+ 0,105	1,104	− 0,470	0,620	− 1,055	0,774	− 1,045	1,677	+ 0,022
2,064	+ 0,130	1,300	− 0,530	0,726	− 1,050	1,032	− 1,043	1,806	+ 0,148
2,090	+ 0,158	1,560	− 0,560	0,776	− 1,048		− 1,040	1,832	+ 0,167
2,116	+ 0,162	1,820	− 0,570	0,802	− 1,050			1,858	+ 0,178
2,142	+ 0,162	2,080	− 0,575	1,120	− 1,035			1,883	+ 0,178
2,350	+ 0,165	2,340	− 0,590					1,909	+ 0,180
								1,961	+ 0,182

Die Bestimmungen geschahen gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode. Das Zeichen + bedeutet, dass die Polarisationskraft in der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 299 (1891); 12, 353 (1893).



Zelle von dieser Normalelektrode zur polarisirten Elektrode gerichtet war, das Zeichen —, dass das entgegengesetzte stattfand. Man sieht, dass in allen Fällen die Polarisation mit wachsender polarisirender Kraft einem Höchstbetrage zustrebt. So wäre in Cadmiumsulfat die Abscheidungsspannung des Cadmiums an einer Platinkathode + 0,163 Volt. Bei Cadmiumchlorid mit Kupferelektrode liegt die Abscheidungsspannung des Cadmiums etwas höher, bei etwa + 0,185 Volt. Für $CuSO_4$ mit Platinelektroden ist die Abscheidungsspannung anscheinend nicht erreicht, sie beträgt wohl etwas über — 0,600 Volt. Auffallend verhält sich $AgNO_3$, die Abscheidungsspannung tritt schon bei ganz minimalen elektromotorischen Kräften ein, sie beträgt — 1,05 Volt, ob die Kathode aus Platin oder aus Gold besteht. Es haben also die Silberionen grosse Neigung, ihre Ladung abzugeben und in den neutralen Zustand überzugehen.

Was die Zersetzungsspannung anbetrifft, so giebt folgende Zusammenstellung wesentlich nach Herrn Le Blanc eine Uebersicht über die Beträge für wichtige Fälle. Vorausgesetzt sind in den meisten Fällen Platinelektroden:

Elektrolyt	Zersetzungsspannung Volt	Elektrolyt	Zersetzungsspannung Volt	Elektrolyt	Zersetzungsspannung Volt
$^1/_1$ n-H_2SO_4 . . .	1,67	$^1/_1$ n-HBr	0,94	$^1/_1$ n-$NiSO_4$ . .	2,09
$^1/_1$ n-HNO_3	1,69	$^1/_1$ n-HJ	0,52	$^1/_1$ n-$NiCl_2$ . .	1,85
$^1/_1$ n-H_3PO_4 . . .	1,70	$^1/_1$ n-NaHO . . .	1,69	$^1/_1$ n-$Pb(NO_3)_2$.	1,52
$^1/_1$ n-$C_2ClH_3O_2$ . .	1,72	$^1/_1$ n-KHO	1,67	$^1/_1$ n-$CuSO_4$ . .	1,49
$^1/_1$ n-$CH_2(COOH)_2$	1,69	$^1/_1$ n-NH_4HO . . .	1,69	$^1/_1$ n-$CuCl_2$ . .	1,00
$^1/_1$ n-$HClO_4$ . . .	1,65	$^1/_1$ n-NH_3.	1,74	$^1/_1$ n-$AgNO_3$ . .	0,70
$^1/_1$ n-$C_4H_6O_6$ . . .	1,62	$^1/_4$ n-CH_5N	1,75	$^1/_1$ n-$Cd(NO_3)_2$.	1,98
$^1/_1$ n-$C_3H_4O_3$ . . .	1,57	$^1/_2$ n-$H(C_2H_5)_2N$.	1,68	$^1/_1$ n $CdSO_4$ . .	2,03
$^1/_1$ n-$C_2Cl_3HO_2$ . .	1,51	$^1/_8$ n-$(CH_3)_4NHO$.	1,74	$^1/_1$ n-$CdCl_2$ . .	1,88
$^1/_1$ n-HCl	1,31	$^1/_1$ n-$ZnSO_4$. . . .	2,35	$^1/_1$ n-$CoSO_4$ . .	1,92
$^1/_1$ n-HN_3.	1,29	$^1/_1$ n-$ZnCl_2$	2,20	$^1/_1$ n-$CoCl_2$ . .	1,78
$^1/_1$ n-$(COOH)_2$ . .	0,95	$^1/_1$ n-$ZnBr_2$	1,80		

Die Vergleichung der Zahlen dieser Zusammenstellung mit den für die Abscheidungsspannung gegebenen thut nun dar, dass bei $CdSO_4$ die kathodische Abscheidungsspannung fast gleichzeitig mit der Zersetzungsspannung erreicht wird, denn jene tritt bei etwa 2,15, diese bei 2,03 Volt ein. Für $CuSO_4$ dagegen scheint die kathodische Abscheidungspannung viel später einzutreten als die Zersetzungsspannung, da diese 1,49 Volt betragen soll, jene dagegen bei 2,4 Volt wohl noch nicht erreicht ist. Doch wächst jene freilich von 1,30 Volt an nur

noch wenig. Bei $AgNO_3$ entsteht die kathodische Abscheidungsspannung sofort, selbst bei kleinster polarisirender Kraft. Die Zersetzungsspannung dagegen macht sich erst bei 0,70 Volt geltend, was freilich ziemlich niedrig ist. Endlich bei $CdCl_2$ scheinen, wie bei $CdSO_4$, Abscheidungsspannung und Zersetzungsspannung gleichzeitig ihre Werthe zu erreichen.

Die anodische Abscheidungsspannung ist gleich der Zersetzungsspannung abzüglich der kathodischen Abscheidungsspannung, sie zeigt sich demnach als beträchtlich grösser wie die letztere. So betrüge sie für

SO_4 aus $CdSO_4$,	SO_4 aus $CuSO_4$,	NO_3 aus $AgNO_3$,	Cl aus $CdCl_2$,
+ 1,9	+ 2,0	+ 1,74	1,70 Volt.

Vieles hängt selbstverständlich ab von den angewandten Elektroden. Vermögen sich die abgeschiedenen Ionen an diesen in zusammenhängender Schicht niederzuschlagen, oder können sie dort eine zusammenhängende Schicht bilden, so wird das Abscheidungspotential gleich dem Potential der Schicht gegen das Elektrolyt sein.

Das trifft zu bei der Elektrolyse von Salzen mit reinen Metallen als Elektroden. Herr Le Blanc giebt dafür folgende Zusammenstellung:

Cd in $^1/_1$ n-$CdSO_4$,	Abscheidungsspannung	+ 0,16,	Potential	gegen	$^1/_1$ n-$CdSO_4$	+ 0,1[illegible],
Cd „ $^1/_1$ n-$CdCl_2$,	„	+ 0,18,			—	
Co „ $^1/_1$ n-$CoSO_4$,	„	+ 0,17,			—	
Cu „ $^1/_1$ n-$CuSO_4$,	„	— 0,60,	„	„	„	— 0,60.
Zn „ $^1/_1$ n-$ZnSO_4$,	„	+ 0,51,	„	„	„	+ 0,51.
Ag „ $^1/_1$ n-$AgNO_3$,	„	— 1,05,	„	„	„	— 1,01.

In der That stimmen die beiden Zahlenreihen, von denen die letztere aus Versuchen des Herrn Ostwald sich ergiebt, sehr vollständig überein.

Jahn[1]) hat das Gleiche aus seinen Polarisationsbestimmungen erwiesen. Sind $M_1 A$, $M_2 A$ zwei Elektrolyte mit gleichem Anion und mit den Metallen M_1, M_2, und bestehen die Elektroden eines aus diesen Elektrolyten zusammengesetzten Elementes aus den gleichen Metallen M_1, M_2, so haben wir, wenn der obige Satz richtig ist, für die elektromotorische Kraft des Elementes

$$5) \qquad E = \Pi_{M_2 A} - \Pi_{M_1 A},$$

weil die Polarisation der Anionen herausfällt. Der Genannte giebt folgende Vergleichung zwischen den nach seinen Beobachtungen bei 0° C. für die Π berechneten Werthen der elektromotorischen Kraft und den unmittelbar bestimmten:

[1]) Wiedem. Ann. 28, 498 (1886).



Elemente	E in Volt	
	beobachtet	aus den Polarisationen berechnet
$Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$	1,096	1,058
$Cu \mid CuSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$	0,678	0,705
$Ag_2 \mid Ag_2(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$	0,436	0,416
$Ag_2 \mid Ag_2(NO_3)_2 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$	0,914	0,923
$Cu \mid Cu(NO_3)_2 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$	0,492	0,507
$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn$ . .	1,104	1,113
$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2 \mid Pb(C_2H_3O_2)_2 \mid Pb$ . .	0,496	0,533
$Pb \mid Pb(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn$ . .	0,603	0,579

Findet jedoch die Voraussetzung, dass die polarisirte Elektrode so wirkt wie eine Elektrode aus dem Stoff des an ihr entladenen und auf sie abgelagerten Ion, nicht statt, so kann die Abscheidungsspannung eines Ion sehr verschieden sein von dem Potential dieses Ion gegen das Elektrolyt.

Nahm Herr Le Blanc Elektroden aus Platinblech, von denen das eine Blech mit Wasserstoff, das andere mit Sauerstoff beladen war, so fand er folgende Ergebnisse in Volt:

$^1/_1$ n-$CdSO_4$ Potential der offenen Kette $-0,085 + 1,070 = +0,985$					$^1/_1$ n-$ZnSO_4$ Potential der offenen Kette $= -0,040 + 1,015 = +0,975$				
E_0	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$	E	E_0	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$	E
0,768	− 0,102	+ 0,941	+ 0,839	−0,061	—	—	—	—	—
0,845	− 0,090	+ 0,985	+ 0,895	−0,050	0,845	− 0,050	+ 0,957	+ 0,907	− 0,062
0,896	− 0,085	+ 1,017	+ 0,932	−0,036	0,896	− 0,040	+ 0,980	+ 0,940	− 0,044
0,947	− 0,080	+ 1,050	+ 0,970	−0,023	0,947	− 0,035	+ 1,005	+ 0,970	− 0,023
0,973	− 0,085	+ 1,060	+ 0,975	−0,002	0,973	− 0,040	+ 1,015	+ 0,975	− 0,002
1,024	− 0,080	+ 1,085	+ 1,005	+0,019	1,024	− 0,030	+ 1,027	+ 0,997	+ 0,027
1,075	− 0,075	+ 1,127	+ 1,052	+0,023	1,075	− 0,030	+ 1,055	+ 1,025	+ 0,050
1,126	− 0,070	+ 1,165	+ 1,095	+0,031	1,126	− 0,025	+ 1,077	+ 1,052	+ 0,074
1,177	− 0,065	+ 1,202	+ 1,137	+0,040	1,178	− 0,015	+ 1,105	+ 1,090	+ 0,088
1,228	− 0,060	+ 1,235	+ 1,175	+0,053					
1,280	− 0,055	+ 1,272	+ 1,217	+0,063					

Die kathodische Abscheidungsspannung wie die anodische hat hier durchaus andere Werthe als bei reinen Platinelektroden. Die Zersetzungsspannungen scheinen gegen 1,3 zu convergiren, während sie früher 2,0 und 2,3 etwa betrugen. Doch sind freilich die constanten Endbeträge der Spannungen offenbar nicht erreicht, wenngleich in der Nähe von $E_0 = 0,98$, d. h. bei der elektromotorischen Kraft der

offenen Kette, welche eine Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ist, das E durch Null zu gehen scheint. Die angewandten Kräfte treiben immer einen schwachen mit ihnen ansteigenden Strom durch die Zelle, aber zugleich steigen die Polarisationen an den Elektroden. Ohne besonderen polarisirenden Strom sind sie gleich den Potentialen der Gaselektroden selbst gegen das Elektrolyt. Das bedeutet, dass die Elektroden sich so verhalten, als wären sie unmittelbar von den betreffenden Gasen umgeben und als wenn die Ionen des Elektrolyts erst mit wachsender Aussenkraft ihre Bedeutung an den Elektroden geltend machen. So betrachtet, verliert es das Auffallende, dass E sofort mit dem Werthe Null auftritt, wenn die polarisirende Kraft E_0 gleich ist der Kraft der Kette selbst, und wenn dann die Polarisationen doch weiter steigen. Der Nullwerth betrifft nicht die Verhältnisse der Platinelektroden gegen die Ionen des Elektrolyts, sondern gegen die Gase, die sie umgeben.

Für polarisirende Kräfte, welche unterhalb der elektromotorischen Kraft der Kette liegen, zeigen die Polarisationen den gleichen Gang und für sie ist E negativ. Zuerst also überwiegt die eigene Kraft der Kette, dann die Kraft der Polarisirung. Dementsprechend wird zuerst aus den Gasen der Elektroden Wasser gebildet und dann wird Wasser zersetzt. So wenigstens deutet Herr Le Blanc die Ergebnisse.

Reiner tritt dieser Gang auf in einer Schwefelsäurezelle, deren Zersetzung ja so angesehen werden kann wie die von Wasser. Es ist:

$^1/_1$ n-H_2SO_4

Potential der offenen Kette: $-0{,}242 + 1{,}280 = +1{,}038$

E_0	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$	E
0,697	−0,291	+1,098	+0,807	−0,100
0,826	−0,263	+1,144	+0,881	−0,055
0,903	−0,249	+1,182	+0,933	−0,030
0,980	−0,243	+1,237	+0,994	−0,014
1,032	−0,242	+1,270	+1,028	+0,004
1,084	−0,240	+1,317	+1,077	+0,007
1,135	−0,240	+1,362	+1,122	+0,013
1,187	−0,240	+1,402	+1,162	+0,025
1,290	−0,243	+1,486	+1,243	+0,047

Die Verhältnisse liegen also bei solchen Gaselektroden zweifellos anders als bei reinen Metallelektroden. Doch scheint bei Schwefelsäure wenigstens die kathodische Polarisation einen Höchstbetrag, welcher gleich dem ursprünglichen Potential der Kathode bei offenem Strome ist, nicht zu überschreiten, während die anodische Polarisation auch hier stetig anwächst mit wachsender polarisirender Kraft, als wenn die Wasserstoffelektrode gleich zu Beginn mit Wasserstoff gesättigt ge-

wesen wäre, die Sauerstoffelektrode dagegen immer mehr Sauerstoff noch aufzunehmen vermöchte.

Indessen hängt auch bei reinen Metallen die Polarisation ab von der Beschaffenheit dieser Metalle, wenn es sich um Abscheidung von Stoffen handelt, die nach der Entladung erst aus ihren Ionen gebildet werden müssten. Das einfachste und am meisten studirte Beispiel ist die kathodische Polarisation bei Abscheidung von Wasserstoff (entweder primär, wie bei der Zersetzung von Säuren, oder secundär, wie bei der Zersetzung von Basen, deren Metalle sofort das Wasser angreifen und mit dem Hydroxyl sich wieder zu Basen umsetzen). Hier bestehen die Kationen nach der Entladung aus H, sie werden aber unter dem katalytischen Einfluss der Elektroden zu H_2 polymerisirt. Und diese Polymerisirung erfordert, je nachdem sie mehr oder weniger leicht vor sich geht, eine Zusatzkraft, die Ueberspannung, die sich zur Polarisation addirt und diese höher erscheinen lässt, als sonst der Fall sein würde.

Die gleiche Betrachtung gilt für alle Gase, die nur polymerisirt bestehen können, wie Sauerstoff, Stickstoff und die Halogene. Bei ihnen allen wird eine Ueberspannung vorhanden sein, die von der Beschaffenheit der Elektrode abhängt, so dass auch die Polarisation durch diese scheinbar bedingt ist. Es liegen hierfür sehr viele Beobachtungen vor aus frühester und neuester Zeit. Hier genügt es, einige wenige anzuführen. So giebt Herr Streintz[1]) als Maximum der Polarisation in Volt an:

	Wasserstoff	Sauerstoff
Quecksilber	1,44	—
Gold	0,95	1,24
Platin	0,93	0,95

Nach Herrn Caspari[2]) beträgt die Ueberspannung der Wasserstoffpolarisation gegenüber der Polarisation an einer Wasserstoffelektrode in Volt (s. Tabelle S. 1102).

Es ist zu beachten, dass alle Metalle und ebenso die Lösung ($^1/_1$ n-Schwefelsäure) mit Wasserstoffgas gesättigt waren. Es zeigen sich auch die Potentiale, wie an Ag, Cu und Pb zu sehen, unabhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche der Elektroden, nur abhängig von dem Stoff. Die Ueberspannung wird hiernach von der Aufnahmefähigkeit der betreffenden Elektroden für das Gas bedingt sein.

Aehnliche Ergebnisse für die Polarisation unter ähnlichen Verhältnissen liegen vor für Sauerstoff. Es beträgt das Abscheidungspotential in Volt an

Ni	Co	Pt plat.	Fe	Cu	Pb	Ag	Cd	Pd	Pt blank	Au
1,31	1,36	1,47	1,47	1,48	1,53	1,63	1,65	1,65	1,67	1,75

---

[1]) Wiedem. Ann. 32, 116 (1887); 33, 470 (1888). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89 (1899).



	kathodisch	anodisch
Pt platinirt	0,005	0,39
Au	0,02	0,59
Fe (in NaHO)	0,08	—
Pt polirt	0,09	0,62
Ag blank	0,15	—
Ag geätzt	0,15	—
Ag schwammig	0,14	—
Ni	0,21	0,39
Cu blank	0,23	—
Cu schwammig	0,46	—
Pd	0,23	—
Cd	0,48	—
Sn	0,53	—
Pb blank	0,64	—
Pb geätzt	0,63	—
Pb schwammig	0,63	—
Zn	0,70	—
Hg flüssig	0,78	—
Cu amalgamirt	0,51	—
Pb "	0,54	—
Cd "	0,68	—

Offenbar hängen diese Ergebnisse zusammen mit den bei den Reductions- und Oxydationsverhältnissen schon behandelten (S. 983 ff.[1]).

Sehr eigenartig ist auch das Verhalten mancher Metalle, die sich nur bei gewisser Stromrichtung polarisiren (S. 802). Das bekannteste Beispiel bietet das Aluminium, das als Anode eine enorme Polarisation aufweist, die ihm als Kathode fehlt, so dass Zellen mit einer Aluminiumanode von Wechselströmen immer nur die gleichgerichteten Theile durchlassen. Nach Herrn G. Schultze[2]) soll an einer Aluminiumanode zuerst eine feste Haut von Aluminiumsalz (z. B. mit H_3PO_4 als Elektrolyt das Salz $AlPO_4$) sich bilden und auf dieser dann eine sehr dünne Gasschicht von Sauerstoff. Diese letztere Schicht soll den so bedeutenden Spannungsverlust veranlassen (nicht die feste Haut). Die Dicke dieser Schicht ist sehr gering, aber schon bei einer Dicke von 5 Milliontel Millimeter soll sie einen Spannungsverlust von 55 Volt hervorbringen. Doch hängt alles von der Art des Elektrolyts ab. So betrug der Spannungsverlust bei

NH_4SO_4 . . . . 40 Volt,
$K_2Cr_2O_7$ . . . . 105 "
KH_2PO_4 . . . . 260 "

[1]) Vergl. auch Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906), mehrere Aufsätze. — [2]) Ann. d. Phys. 21, 929 (1906).

$(NH_4)_2CO_3$	320 Volt
$(NH_4)_2HPO_4$	355 „
$(NH_4)_2HAsO_4$	400 „
$Na_2B_2O_4$	425 „
H_2SO_4	450 „
$(NH_4)_2HBO_3$	505 „

Nach diesen Zahlen wird sich also auch die Dicke der Gasschicht richten. Selbstverständlich braucht diese Dicke dem Spannungsverlust nicht proportional zu sein. Auch ist es schwer sich vorzustellen, dass die feste Haut gar keinen Einfluss auf den Spannungsverlust haben sollte [1]).

Später [2]) hat der gleiche Verfasser ähnliche Erscheinungen für Tantalelektroden nachgewiesen und gleiches soll sich an Vanadium-, Niobium- und Magnesiumelektroden zeigen.

Die Theorie braucht allen diesen Ergebnissen nicht zu widersprechen, denn die hier angegebenen Formeln (S. 1091 ff.) enthalten auch die Concentrationen der Gase in und an den Elektroden und diese Concentrationen sind eben für Elektroden verschiedener Stoffe verschieden [3]).

Der Theorie geradezu entspricht es, wenn umgekehrt bei gleichen Elektroden trotz verschiedener Elektrolyte gleichwohl gleiche Polarisation erhalten wird. Denn wie wir sahen, kommt es allein auf die Concentration der Ionen an den Elektroden an. Diese wird bedingt einerseits durch das Elektrolyt, andererseits durch den Vorgang im Elektrolyt. Ist nun letzterer so, dass er unabhängig vom Elektrolyt immer die gleichen Ionen an der betreffenden Elektrode abscheidet, so wird man für Elektrolyte mit nahezu gleicher Dissociation bei gleicher Concentration auch gleiche Polarisation zu erwarten haben. Hierauf ist zuerst Herr Le Blanc aufmerksam geworden. Die Zusammenstellung auf S. 1097 zeigt, wie so vielen Wasserstoffsäuren und Laugen fast gleiche Zersetzungsspannung zukommt, etwa 1,67 Volt und wie auch unter den Salzen eine nicht unerhebliche Anzahl gleiche solche Spannung aufweist, im durchschnittlichen Betrage von etwa 1,9 Volt. Dass auch Ausnahmen bestehen, erhellt aus den Zahlen der gleichen Zusammenstellung, da z. B. Jodwasserstoff kaum den dritten Theil der Zersetzungsspannung aufweist, die ihm zukommen sollte, Bromwasserstoff nur etwas mehr als die Hälfte und auch Chlorwasserstoff ebenso wie Stickwasserstoff eine erheblich zu geringe solche Spannung besitzt. Auch Wasser macht eine Ausnahme, da die elektromotorische Kraft der Knallgaskette nur 1,1 bis 1,2 Volt, nach Herrn Bose's [4]) Messungen bei 25° C. und

[1]) Vergl. auch C. Christiansen, Ann. d. Phys. 8, 787 (1902). — [2]) Ibid. 23, 226 (1907). — [3]) Vergl. auch Pirani, Wiedem. Ann. 21, 64 (1884). — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 1 (1901).



760 mm Druck 1,139 Volt beträgt. Bei den Salzen stehen $AgNO_3$ mit 0,70 Volt und $ZnSO_4$ mit 2,35 Volt an den Enden der in der Zusammenstellung enthaltenen Reihe. Die Laugen entsprechen den meisten Säuren wohl deshalb, weil bei beiden durch die Nebenvorgänge die Endionen wesentlich Wasserstoff und Sauerstoff sind.

Combinirte Herr Le Blanc Laugen mit Säuren zu Elementen, so erhielt er deshalb fast gleiche elektromotorische Kräfte. So fand er mit Platinelektroden bei gewöhnlicher Temperatur als elektromotorische Kräfte:

$NaHO \mid HNO_3$	: 2,46 Volt	$NaHO \mid H_3PO_4$	: 2,43 Volt
$NaHO \mid H_2SO_4$	: 2,41 „	$NH_3 \mid HNO_3$	: 2,36 „
$NaHO \mid HClO_4$	: 2,44 „	$NH_3 \mid H_2SO_4$	: 2,36 „

Dagegen

$NHO \mid HCl$	: 2,07 Volt	$NH_3 \mid HCl$	: 1,94 Volt

entsprechend der um 0,36 Volt zu geringen Zersetzungsspannung des HCl.

Herrn Le Blanc's Ergebnisse sind durch Herrn Bose[1]) vollkommen bestätigt worden. Letzterer findet für die Zersetzungsspannung:

Schwefelsäure	1,67	Bernsteinsäure	1,66
Salpetersäure	1,66	Aepfelsäure	1,67
Phosphorsäure	1,67	Weinsäure	1,66
Monochloressigsäure	1,67	Citronensäure	1,64
Dichloressigsäure	1,67	Milchsäure	1,65
Ameisensäure	1,69	Benzoësäure	1,67
Essigsäure	1,67	p-Amidobenzoësäure	1,68
Propionsäure	1,68	Salicylsäure	1,66
Buttersäure	1,67	Phtalsäure	1,68
Valeriansäure	1,67		

also Zahlen, die nur zwischen 1,69 und 1,64 schwanken.

Die gleichen Formeln lehren weiter, dass die Polarisation eines Ion unabhängig sein sollte von der Natur des anderen Ion. Das trifft nicht ganz zu. So bekommen wir mit den Angaben auf S. 1096 und S. 1097 für SO_4 als Abscheidungspotentiale in $^1/_1$ n-Lösungen aus:

$CdSO_4$	$CoSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$
1,87	1,75	2,09	1,84

Nach Herrn E. Neumann[2]) ist ferner die Abscheidungsspannung von Cd aus $^1/_1$ n $Cd(NO_3)_2$ gleich 0,16 und die von Pb aus $^1/_1$ n $Pb(NO_3)_2$ gleich — 0,08 Volt. Nach Herrn Le Blanc war die Abscheidungsspannung von Ag aus $^1/_1$ n $AgNO_3$ gleich — 1,05. Wir bekommen also (S. 1097) für NO_3 als Abscheidungsspannung in Volt aus:

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 153 (1898). — [2]) Ibid. 14, 193 (1894).

$Cd(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$AgNO_3$
1,82	1,60	1,75

Völlige Uebereinstimmung mit der Theorie scheint also freilich nicht vorhanden zu sein. Doch sind die Abweichungen, angesichts der Unsicherheiten, die den Ergebnissen innewohnen, nicht sehr erheblich.

c) Abhängigkeit der Polarisation von Concentration, Stromstärke, Temperatur. Uebergangswiderstand, anomale Polarisation, Passivität, Reihenfolge der Abscheidung.

Die Abscheidungs- und Zersetzungspotentiale sind nach der Theorie abhängig von der Concentration der Lösungen mit Bezug auf die Ionen, also auch von der Concentration mit Bezug auf das Elektrolyt. Das wird durch die Erfahrung bestätigt. So giebt Herr Le Blanc für Ag in $^1/_1$ n-$AgNO_3$-Lösung als Abscheidungspotential die schon mitgetheilte Zahl — 1,05 Volt, dagegen in $^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung — 0,955; die Differenz beträgt 0,095 Volt. Sieht man die Dissociation der beiden Lösungen als in gleicher Weise der Concentration proportional an, so sollte die Differenz theoretisch sein $\frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log 50$, was etwa 0,1 ergiebt. Für $CdSO_4$ betrüge die entsprechende Differenz 0,05, sie fand sich zwischen 0,025 und 0,065. Die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ist also keine üble. In beiden Fällen fand sich das Abscheidungspotential positiv wachsend mit wachsender Verdünnung. In dieser Beziehung nicht ganz mit der Theorie in Einklang stehen Ergebnisse, zu denen Herr Tafel[1]) geführt worden ist. Es handelt sich dabei um das Wasserstoffpotential der Schwefelsäure. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse bei gewöhnlicher Temperatur, mit Quecksilber als Kathode, in Volt. Die Zersetzungsbatterie hatte eine elektromotorische Kraft von 4 bis 6 Volt. Der Zersetzungsstrom konnte durch Einschalten von Widerständen in seiner Stärke variirt werden. Des Weiteren wegen enthält die Zusammenstellung die Abscheidungsspannungen auch für verschiedene Stromstärken.

(Siehe Tabelle auf S. 1106.)

Im Allgemeinen nimmt also auch hier die Spannung zu mit wachsender Verdünnung. Doch fallen die Zahlen für $^3/_1$ n H_2SO_4 heraus, wofür in der Theorie eine Erklärung nicht zu gewinnen wäre. Die Differenzen, wo sie qualitativ der Theorie entsprechen, variiren quantitativ nicht unerheblich. So betragen sie zwischen den Zahlen für $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 und denen für $^1/_5$ n-H_2SO_4, $^1/_1$ n-H_2SO_4, $^2/_1$ n-H_2SO_4 und $\frac{5,2}{1}$ n-H_2SO_4 der Reihe nach:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 641 (1905).

Stromdichte Ampère durch Quadratcentimeter	Concentration der Lösung von H_2SO_4					
	$\frac{1}{10}$ n	$\frac{1}{5}$ n	1 n	2 n	25 Proc. = $\frac{3}{1}$ n	40,25 Proc. = $\frac{5,2}{1}$ n
	Kathodisches Potential des Wasserstoffs					
0,00004	1,621	1,575	—	—	—	—
0,0002	1,695	1,677	—	—	—	—
0,0004	1,727	1,722	1,718	1,708	1,719	—
0,001	1,762	1,764	1,769	1,752	1,760	1,563
0,002	1,802	1,798	1,797	1,785	1,792	1,615
0,003	1,818	1,817	1,815	1,805	1,810	1,654
0,004	1,834	1,827	1,831	1,819	1,825	1,713
0,01	1,886	1,871	1,875	1,858	1,865	1,797
0,02	1,935	1,909	1,902	1,890	1,898	1,836
0,03	1,974	1,943	1,924	1,907	1,918	1,860
0,04	2,006	1,972	1,939	1,922	1,932	1,872
0,06	—	—	—	1,942	1,956	1,889
0,08	—	—	—	1,958	—	—
0,10	—	2,062	—	1,972	1,981	1,914
0,12	—	—	—	1,983	—	—
0,16	—	—	—	2,002	—	—
0,20	—	—	—	2,014	2,031	1,953

$$\left.\begin{array}{rrrrrrrrr} +5 & -2 & +4 & +1 & +7 & +15 & +26 & +31 & +34 \\ +9 & -7 & +5 & +3 & +3 & +11 & +33 & +50 & +67 \\ +19 & +10 & +17 & +13 & +15 & +28 & +45 & +67 & +84 \\ & +199 & +187 & +164 & +121 & +89 & +99 & +114 & +134 \end{array}\right\} \times 10^{-3}$$

Sie nehmen also mit wachsender Stromdichte erst ab, um dann wieder anzusteigen, während sie eigentlich constant sein sollten. Ihr theoretischer Werth beträgt für die vier Differenzreihen 13, 44, 57, 75. Die Zahlen der drei ersten Zeilen liegen zuerst unterhalb und dann oberhalb des theoretischen Werthes, die der letzten Zeile sind sämmtlich grösser als der theoretische Werth. Indessen darf diesen Abweichungen von der Berechnung keine all zu grosse Bedeutung beigemessen werden.

An einer polirten Bleikathode giebt Herr Tafel folgende Spannungen des Wasserstoffs:

$i =$	0,001	0,01	0,04 $\frac{\text{Ampère}}{\text{qcm}}$
$^1/_1$ n-H_2SO_4	1,776	1,890	1,956
$^2/_1$ n-H_2SO_4	1,748	1,864	1,926
Diff.:	+ 0,028	+ 0,026	+ 0,030

Ein Gang mit der Stromstärke ist hier nicht zu erkennen, der Mittelwerth 0,028 ist etwas grösser, als theoretisch zu erwarten wäre.

Für die anodische Polarisation scheinen entsprechende Bestimmungen nicht vorhanden zu sein. Herr Le Blanc[1]) hat aber nach-

[1]) l. c. (S. 1096).

gewiesen, dass bei gewissen Säuren die Zersetzungsspannung mit steigender Verdünnung wächst, also wird sich bei Säuren wohl die anodische Abscheidungsspannung wie die kathodische verhalten. Er theilt folgende Zahlen mit:

Brenz-traubensäure	Oxalsäure	Rechts-weinsäure	Chlorwasser-stoffsäure	Bromwasser-stoffsäure
$^1/_1$ n . . 1,57	$^1/_1$ n . . 0,95	$^1/_1$ n . . 1,61	$^2/_1$ n . . 1,26	$^1/_1$ n . . 0,94
$^1/_{10}$ n . 1,61	$^1/_2$ n . . 1,00	$^1/_{10}$ n . 1,70	$^1/_1$ n . . 1,31	$^1/_{10}$ n . 1,07
$^1/_{50}$ n . 1,67	$^1/_{16}$ n . 1,04		$^1/_2$ n . . 1,34	$^1/_{20}$ n . 1,12
			$^1/_4$ n . . 1,36	$^1/_{40}$ n . 1,15
			$^1/_6$ n . . 1,41	$^1/_{80}$ n . 1,20
			$^1/_{12}$ n . 1,56	
			$^1/_{16}$ n . 1,62	
			$^1/_{32}$ n . 1,69	

Namentlich bei Salzsäure ist das Ansteigen der Zersetzungsspannung mit wachsender Verdünnung sehr bedeutend.

Bei anderen Elektrolyten, so gerade bei Schwefelsäure, hat der Genannte eine Aenderung der Zersetzungsspannung mit zunehmender Verdünnung entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Betrage nachweisen können. Fehlt eine solche Aenderung bei Schwefelsäure wirklich, so würde, da die kathodische Wasserstoffpolarisation dem früheren zu Folge mit der Verdünnung steigt, die anodische Sauerstoffpolarisation fallen müssen. Ich lasse auch hier einige Zahlen folgen.

H_2SO_4	$HClO_4$	NaHO	KHO
$^1/_1$ n . . . 1,67	$^1/_1$ n . . . 1,63	$^1/_1$ n . . . 1,69	$^1/_1$ n . . . 1,67
$^1/_{50}$ n . . . 1,67	$^1/_6$ n . . . 1,70	$^1/_{10}$ n . . . 1,73	$^1/_{60}$ n . . . 1,71
	$^1/_{60}$ n . . . 1,67		

Wir wenden uns nun wieder zu der Zusammenstellung auf S. 1106 für die kathodische Polarisation des Wasserstoffs. Sie zeigt sich in jeder Verdünnung als von der Stromdichte abhängig und mit dieser wachsend. Gleiches findet statt, wenn an Stelle von Quecksilber ein anderes Metall als Kathode Anwendung findet, wie Cadmium oder Blei. Herr Tafel setzt darum:

$$\Pi = a + b \log i. \tag{1}$$

Wegen der Begründung für eine Formel dieser Art ist auf das S. 978 ff. Gesagte zu verweisen. Bis zu einem gewissen Grade genügt die Formel auch zur Darstellung des Ganges der Polarisation. Doch scheint b mit wachsender Stromdichte erst zu fallen und dann zu

steigen, so dass die Polarisation zuerst langsamer zunehmen würde als der Logarithmus der Stromstärke und dann rascher.

Rechnet man mit Briggischen Logarithmen, so ist:

2) $$b = \Pi_{10i} - \Pi_i.$$

Die folgende, für eine Temperatur von 12° geltende Zusammenstellung enthält die so abgeleiteten Werthe von b für verschiedene Concentrationen und verschiedene Stromstärken bei den S. 1106 angegebenen Potentialen:

Stromdichte Ampère / qcm	Concentration					
	$^1/_{10}$ n	$^1/_5$ n	$^1/_1$ n	$^2/_1$ n	25 Proc.	40,25 Proc.
	Werthe von $b \times 10^3$					
0,0004 bis 0,00004	106	147	—	111	106	—
0,002 „ 0,0002	107	121	—	106	105	—
0,004 „ 0,0004	107	105	113	105	106	—
0,01 „ 0,001	114	107	106	102	108	234
0,02 „ 0,002	133	111	105	103	107	221
0,03 „ 0,003	156	126	109	114	116	206
0,04 „ 0,004	172	145	108	124	133	159
0,1 „ 0,01	—	191	—	—	—	117
0,2 „ 0,02	—	—	—	—	—	117

Der angegebene Gang von b ist deutlich erkennbar. Ausserdem hängt b auch von der Concentration ab, ohne dass sich jedoch aus den Zahlen entnehmen liesse, in welcher Weise. Auffallend gross für die niederen Stromdichten ist b bei der Concentration von 40,25 Proc.

Bei Cadmiumkathoden und rauhen Bleikathoden ist aus den Versuchen des Genannten nur je ein Werth für b ableitbar. Zwischen 0,1 und 0,01 Stromdichte findet sich b gleich 0,100 und 0,129. Bei polirten Bleikathoden haben wir:

Stromdichte	0,004 bis 0,0004	0,01 bis 0,001	0,04 bis 0,004	0,1 bis 0,01 Amp.
b	0,109	0,106	0,105	0,115

Der Gang der Zahlen scheint mit dem bei Quecksilberelektroden übereinzustimmen. Der Betrag von b ist bei den vier Kathodenarten ungefähr der gleiche und erheblich grösser, als die Zahl $\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}$ für diesen Fall geben würde.

Eine ähnliche Darstellung hatte Jahn[1]) vorher schon für die Zersetzungsspannung gewählt. Indem er annimmt, dass für die Höhe dieser Spannung eine Grenze bestehe, die mit $\mathfrak{P}_0$ bezeichnet wird und die bei der Stromstärke i_0 eintreten soll, setzt er:

3) $$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 + \mathfrak{b} \log \frac{i}{i_0}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 45 (1895).

Die Grösse

4) $$\mathfrak{P} - \mathfrak{b}\, log\, i = \mathfrak{P}_0 - \mathfrak{b}\, log\, i_0$$

sollte also constant sein. Bei den Messungen, die Jahn in Gemeinschaft mit Herrn Schönrock ausführte, stellte sich $\mathfrak{P}$ als Differenz zweier Potentialdifferenzen unter dem Einfluss einer constanten elektromotorischen Kraft einer Batterie dar, einer Potentialdifferenz an den Elektroden der Zelle und einer zweiten an zwei Punkten des Stromkreises, von denen ein zweiter Stromkreis ausging, der ausser dem Messinstrument den Rheostat enthielt, mittelst dessen die Stromstärke variirt werden konnte. Nennen wir den gesammten Widerstand dieses letzteren Kreises von Abzweigungspunkt zu Abzweigungspunkt W, den Widerstand der Zersetzungszelle w, so war also:

5) $$\mathfrak{P} = i\,W - i\,w$$

und die Grösse, deren Constanz nachgewiesen wurde, betrug hiernach:

6) $$i\,W - i\,w - \mathfrak{b}\, log\, i = \mathfrak{a}.$$

Die Grössen w und $\mathfrak{b}$ wurden durch Ausgleichung der Versuche berechnet. Die Elektroden der Zelle waren platinirte Bleche, die Lösungen $^1/_1$ normalige. Versuche mit $^1/_{10}$ normaliger Lösung erwiesen die Zersetzungsspannung für Schwefelsäure als von gleicher Grösse wie für $^1/_1$ normalige, was der Feststellung durch Herrn Le Blanc entspricht. Es wurde bei zwei Temperaturen gearbeitet, von denen eine 0°, die andere über 40° betrug. Im Uebrigen ergaben sich für die Grössen w und $\mathfrak{b}$ je nach der Zusammenstellung der Zelle selbst bei gleicher Lösung, wie zu erwarten, verschiedene Werthe. Um zu zeigen, wie weit $\mathfrak{a}$ in der That constant ist, genügt es, eine Reihe hinzuschreiben. Unter Ausscheidung derjenigen Versuche, welche dazu dienten, w und $\mathfrak{b}$ zu berechnen, fand sich in Ampère und Volt bei 0°:

i	$i\,W$	$-i\,w$	$-\mathfrak{b}\,log\,i$		$\mathfrak{a} = \mathfrak{P}_0 - \mathfrak{b}\,log\,i_0$
	für $^1/_1$ n-H_2SO_4, $w = 0{,}9055$ Ohm, $\mathfrak{b} = 0{,}27366$				
0,019 397	+ 1,9484	— 0,0176	+ 0,4686	=	2,3944
0,026 719	+ 1,9872	— 0,0242	+ 0,4305	=	2,3935
0,035 956	+ 2,0372	— 0,0326	+ 0,3952	=	2,3998
0,079 993	+ 2,1610	— 0,0724	+ 0,3002	=	2,3888
0,138 66	+ 2,2764	— 0,1256	+ 0,2348	=	2,3856
0,352 09	+ 2,6189	— 0,3188	+ 0,1241	=	2,4242
	für $^1/_1$ n-Na_2SO_4, w + 6,1060 Ohm, $\mathfrak{b} = 0{,}35518$				
0,011 715	2,5851	— 0,0715	+ 0,6860	=	3,1996
0,015 709	2,6589	— 0,0959	+ 0,6407	=	3,2037
0,020 271	2,7316	— 0,1238	+ 0,6014	=	3,2092
0,045 856	3,0088	— 0,2800	+ 0,4754	=	3,2042
0,076 806	3,2683	— 0,4690	+ 0,3959	=	3,1952

Jahn[1]) hat seine Formel auch durch calorimetrische Bestimmung der Zersetzungsspannung geprüft. Von dieser Bestimmung ist schon S. 838 ff. gesprochen, demnach wird diese Spannung berechnet aus der Differenz der entwickelten Wärme ohne Polarisation und mit Polarisation. Für Kupfersulfat, Zinksulfat und Kupfernitrat konnte er bei Stromstärken, die zwischen 0,01 und 0,014 Ampère schwankten, keine Abhängigkeit der Spannung von diesen Stärken feststellen. Bei Säuren dagegen vermochte er die Zweckmässigkeit seiner logarithmischen Formel auch durch die calorimetrischen Messungen zu erweisen. Aus den unmittelbaren elektrometrischen Bestimmungen der Zersetzungsspannung hatte er für $^1/_1$ normalige Schwefelsäure abgeleitet, mit Volt und Ampère als Einheiten und mit Briggischen Logarithmen:

7) $\mathfrak{P} = 2,4033 + 0,18452 \, log\, i$: bei 0° C.

8) $\mathfrak{P} = 2,1320 + 0,12605 \, log\, i$: „ 40° „

Die calorimetrischen Bestimmungen wurden ausgeführt unter 0° C. bei einer Stromstärke von 0,008 056 9 Amp., unter 40° C. bei einer solchen von 0,008 160 5. Für diese Stromstärken geben die obigen Formeln als Werthe des $\mathfrak{P}$ die Beträge 2,0170 und 1,8688 Volt. Diesen Werthen entsprechen bei 0,01 Amp. Stromstärke die Wärmewerthe 17,11 und 15,89 Cal. Gefunden wurden 17,35 und 15,88 Cal., mit jenen Zahlen in Uebereinstimmung. In einem anderen Versuche waren die Stromintensitäten fast doppelt so gross wie die früher angewendeten. Auch hier stimmten jedoch die berechneten Wärmewerthe mit den beobachteten fast genau überein. Auch wenn der Stoff der Kathode gewechselt würde, bewährte sich die Formel durch calorimetrische Messungen. Ebenso fand sich die Formel für Alkalisulfate calorimetrisch bestätigt. Jahn giebt folgende Zusammenstellung für die Zersetzungsspannung mit platinirten Platinelektroden und $^1/_3$ normaligen Lösungen.

Elektrolyt	Temperatur Grad Celsius	Strom-intensität Ampère	Zersetzungsspannung Volt	
			calorimetrisch	nach Formel
Na_2SO_4 . .	0	0,011 847	2,55	2,51
	40	0,012 543	2,42	2,42
Li_2SO_4 . .	0	0,012 454	2,65	2,61
	40	0,012 896	2,45	2,47
$(NH_4)_2SO_4$.	0	0,013 963	2,39	2,35
	40	0,013 814	2,23	2,24

Indessen kann in diesen Uebereinstimmungen eine Bestätigung nur für die Richtigkeit der elektrometrischen und calorimetrischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 385 (1898); 29, 77 (1899).

Methode gesehen werden, nicht der Formel, da die angewendeten Stromintensitäten viel zu wenig verschieden sind.

Es darf nicht unterlassen werden, auf eine eigenthümliche Folgerung der Jahn'schen Formel hinzuweisen. Da wir allgemein schreiben können:

$$\Pi = \alpha + \beta \log c, \tag{9}$$

woselbst c die Concentration der Ionen des Elektrolyts an der betreffenden Elektrode ist, so haben wir, wenn die Versuche so weit getrieben sind, dass ausser dieser Concentration sich nichts mehr ändert,

$$\frac{d\Pi}{dt} = \beta \frac{1}{c} \frac{dc}{dt}. \tag{10}$$

Andererseits ist nach den Faraday'schen Gesetzen:

$$\frac{dc}{dt} = \mu i, \tag{11}$$

somit

$$\frac{d\Pi}{dt} = \mu \beta \frac{i}{c}. \tag{12}$$

Soll nun ferner

$$\Pi = A + B \log i \tag{13}$$

sein, so wird hiernach

$$B \frac{di}{dt} = \mu \beta \frac{i^2}{c},$$

und da

$$\frac{di}{dt} = \frac{1}{\mu} \frac{d^2 c}{dt^2}, \quad i^2 = \frac{1}{\mu^2} \left(\frac{dc}{dt}\right)^2 \tag{14}$$

ist, bekommen wir

$$Bc \frac{d^2 c}{dt^2} = \beta \left(\frac{dc}{dt}\right)^2. \tag{15}$$

Also muss c eine quadratische Function der Zeit sein, somit i eine lineare. Da man aber selbstverständlich die Stromstärke in der Zeit ganz beliebig variiren kann, so ergiebt sich, dass die logarithmische Darstellung der Polarisation als Function der Stromstärke nicht allgemein mit dem Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse vereinbar ist, sondern nur, wenn zufällig die Stromstärke der Zeit proportional sich ändert. Das entzieht den obigen Angaben, wenn man sie dynamisch auffasst, sehr viel von ihrer theoretischen Bedeutung, während sie statisch, d. h. wenn man jedesmal so lange mit der Ermittelung der Polarisation wartet, bis Gleichgewicht eingetreten ist, wohl gelten mögen.

Eine andere Darstellung ergiebt sich aus einer Theorie des Herrn Wiedeburg[1]). In derjenigen Gestalt, die Herr Oberbeck[2]) dieser Theorie gegeben hat, enthält sie folgende Annahmen.

---

[1]) Wiedem. Ann. **51**, 302 (1894); **55**, 325. — [2]) Ibid. **63**, 29 (1897).

1. Bei schwachen polarisirenden Kräften verhält sich eine elektrolytische Zelle wie ein Condensator. Bei stärkeren Kräften ist dieses nur annähernd richtig, die Capacität wächst mit der Polarisation. Besteht ein Grenzwerth für diese Polarisation, welcher zu einem bestimmten Werth der polarisirenden Kraft gehört, so wird die Capacität bei diesem Grenzwerth unendlich gross. Von diesem Grenzwerth an wirkt die Zelle dem Strome wie eine constante Kraft entgegen.

2. Neben der unmittelbaren Wirkung des polarisirenden Stromes „verläuft eine Erscheinung, welche als freiwillige Depolarisation bezeichnet wird und welche darin besteht, dass ein Theil der polarisirend wirkenden Ionen mit der Zeit unwirksam wird“. Herr **Wiedeburg** nimmt an, dass diese freiwillige Depolarisation (wir werden ihr später unter gleichem und anderem Namen begegnen) der bestehenden Polarisation proportional ist. Macht man zu der Hypothese unter 1) noch die weitere specialisirende Annahme, dass ohne die Depolarisation die Polarisation wie eine lineare Function ihrer selbst und der Stromstärke proportional sich ändert, so wird man hiernach haben:

$$E_0 - \mathfrak{P} = i w, \tag{16}$$

$$L\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \left(1 - \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}'}\right) i - M\mathfrak{P}. \tag{17}$$

Es folgt aus diesen Formeln:

$$\begin{aligned} L\frac{d\mathfrak{P}}{dt} &= \frac{E_0 - \mathfrak{P}}{w}\left(1 - \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}'}\right) - M\mathfrak{P} \\ &= \frac{E_0}{w} - \mathfrak{P}\left(M + \frac{1}{w} + \frac{E_0}{w\mathfrak{P}'}\right) + \frac{1}{w\mathfrak{P}'}\mathfrak{P}^2. \end{aligned} \tag{18}$$

Setzt man vereinfachend:

$$\frac{E_0}{Lw} = a, \quad -\frac{M + \frac{1}{w} + \frac{E_0}{w\mathfrak{P}'}}{L} = b, \quad \frac{1}{wL\mathfrak{P}'} = c, \tag{19}$$

so wird

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = a + b\mathfrak{P} + c\mathfrak{P}^2. \tag{20}$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung giebt:

$$\mathfrak{P} = \Theta + \frac{1}{Ce^{-(b+2\Theta c)t} - \frac{c}{b + 2\Theta c}}, \tag{21}$$

woselbst Θ eine Wurzel der quadratischen Gleichung:

$$a + b\Theta + c\Theta^2 = 0 \tag{22}$$

sein muss, so dass man hat:

$$\Theta = -\frac{b}{2c} + \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}}. \tag{23}$$

Da b eine negative Grösse ist, während a und c beide positiv sind, hat Θ zwei positive Wurzeln und die Grösse $b + 2\Theta c$ wird:

$$b + 2\Theta c = 2c\sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}}, \tag{24}$$

also je nach der Wahl der Wurzel positiv oder negativ. Nehmen wir die Wurzel positiv, so strebt $\mathfrak{P}$ dem Endwerthe zu:

$$\mathfrak{P}_{max} = \Theta - \frac{b + 2\Theta c}{c} = -\left(\frac{b}{c} + \Theta\right) = -\frac{b}{2c} - \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}}. \tag{25}$$

Fassen wir jedoch die Wurzel als negativ auf, so wird:

$$\mathfrak{P}_{max} = \Theta = -\frac{b}{2c} - \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}},$$

d. h. beide Annahmen führen zu dem gleichen Endwerthe für $\mathfrak{P}$. Hiernach wäre also:

$$\Theta = \mathfrak{P}_{max} \tag{26}$$

$$= +\frac{1}{2}(Mw\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}' + E_0) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(Mw\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}' + E_0\right)^2 - E_0\mathfrak{P}'}.$$

Und diese Gleichung kann also auch bestehen bleiben, wenn t nicht unendlich gross, sondern nur hinlänglich gross ist.

Herr Wiedeburg schreibt sie in der Form:

$$\mathfrak{P}^2 - (Mw\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}' + E_0)\mathfrak{P} + E_0\mathfrak{P}' = 0 \tag{27}$$

und versteht unter $\mathfrak{P}'$ das Maximum von $\mathfrak{P}$. Allein das ist nicht zulässig, wie die Gleichung selbst zeigt, wenn nicht $M = 0$ ist, d. h. gerade die von ihm eingeführte Hypothese für die freiwillige Depolarisation entfällt. Er benutzt sie auch nicht, sondern umgeht sie. Indem er E_0 durch den Werth $iw + \mathfrak{P}$ ersetzt, erhält er die Beziehung:

$$\mathfrak{P}(i + M\mathfrak{P}') = \mathfrak{P}'i, \tag{28_1}$$

oder

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}'\frac{i}{i + M\mathfrak{P}'}, \tag{28_2}$$

eine Gleichung, die genau dieselbe Schwierigkeit bietet wie die quadratische Beziehung. Man muss eben $\mathfrak{P}'$ als unbekannte Grösse ansehen, der $\mathfrak{P}$ sich für unendlich hohe Stromstärken nähert und die mit dem Maximum der Polarisation bei unendlicher Stromstärke nicht zusammenzufallen braucht. Das lehrt auch die Ausgangsgleichung 17), die zwar für $M = 0$ das $\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = 0$ ergiebt, wenn $\mathfrak{P}$ sein Maximum erreicht hat, nicht aber, wenn M von Null verschieden ist. Ueberhaupt ist ja zu unterscheiden zwischen dem Maximum bei bestimmter Stromstärke nach der Zeit und dem Maximum bei beliebiger Zeit nach der Stromstärke. Die Gleichung 28_2) ist identisch mit der $\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = 0$, zu

Folge Gleichung 17). Sie giebt also das Maximum von $\mathfrak{P}$ bei bestimmter Stromstärke nach der Zeit. Soll dieser Grenzwerth auch ein Maximum nach der Stromstärke sein, so schliesst das abermals die Bedingung $M = 0$ ein, wenn nicht dieses Maximum erst bei unendlich hoher Stromstärke eintritt. Und nur dann ist auch $\mathfrak{P}_{max} = \mathfrak{P}'$. Also, es lässt sich nicht der Wiedeburg'schen Theorie — auch nicht in der von Herrn Oberbeck ihr verliehenen Fassung — die Deutung geben, die der Urheber ihr zugeschrieben hat.

Man kann aber die Gleichung 28_2) als eine Interpolationsformel auffassen, wenn man die Grösse $\mathfrak{P}'$ als unbekannte Constante behandelt.

Herr Gockel[1]) hat sie an reinen, festen und geschmolzenen Salzen zugleich mit der Jahn'schen Formel einer Prüfung unterzogen. Er schreibt sie in der Form

29) $$\mathfrak{P} = \frac{\mathfrak{P}' i}{i + A}.$$

Als polarisirende Elemente dienten 5 bis 20 kleine Accumulatoren. Ich theile die Ermittelungen für Wismuthbromid bei zwei Temperaturen mit und die Vergleichung mit den berechneten Zahlen. Die Stromstärken sind in Milliampère, die Polarisationen in Volt gegeben. Die Elektroden waren Kohlenstäbe von 8 mm Dicke.

Die Jahn'sche Formel genügt im Durchschnitt mehr den Beobachtungen als die Wiedeburg'sche, namentlich für geringe Stromstärken übertrifft sie diese sehr erheblich. Für grössere Stromstärken

$10^3 i$	$\mathfrak{P} \times 10^3$				
	beobachtet	berechnet			
		nach Jahn	Differenz	nach Wiedeburg	Differenz
		Temperatur 242° C.			
4	660	674	+ 14	441	— 219
11	688	696	+ 8	607	— 81
22	717	710	— 7	680	— 37
32	724	718	— 6	706	— 16
41	731	724	— 7	720	— 11
52	737	729	— 8	730	— 7
59	743	732	— 11	734	— 9
72	745	736	— 9	741	— 4
84	744	739	— 5	745	+ 1
103	744	744	0	749	+ 5
146	743	750	+ 7	757	+ 14
310	744	766	+ 22	764	+ 20

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 529 (1900), woselbst auch sehr eingehende Literaturangaben.

$10^3 i$	$\mathfrak{P} \times 10^3$				
	beobachtet	berechnet			
		nach Jahn	Differenz	nach Wiedeburg	Differenz
		Temperatur 295° C.			
5	468	478	+ 10	316	− 152
17	558	549	− 9	487	− 71
30	606	582	− 24	578	− 28
33	609	588	− 21	588	− 21
43	622	619	− 3	609	− 13
73	636	634	− 2	642	+ 6
93	646	646	0	652	+ 6
105	654	655	+ 1	657	+ 3
120	660	663	+ 3	662	+ 2
135	664	670	+ 6	665	+ 1
160	667	680	+ 13	668	+ 1
200	675	694	+ 19	674	− 1
240	678	704	+ 26	678	0

ist freilich die Wiedeburg'sche geeigneter als die Jahn'sche, indem sie, den Beobachtungen entsprechend, die Polarisation weniger veränderlich mit der Stromstärke darstellt als die Jahn'sche. Ein Polarisationsmaximum bei endlicher Stromstärke geben beide Formeln nicht wieder.

Für Bleijodid war bei 406° mit Kohlenstäben als Elektroden:

$10^3 i$	$\mathfrak{P} \times 10^3$				
	beobachtet	berechnet			
		nach Jahn	Differenz	nach Wiedeburg	Differenz
15	445	435	− 10	392	− 53
60	544	544	0	571	+ 27
69	554	554	0	585	+ 31
101	583	585	+ 2	612	+ 29
111	590	592	+ 2	617	+ 27
132	606	606	0	626	+ 20
150	616	616	0	632	+ 16
270	659	662	+ 3	652	− 7

Das Ergebniss ist das gleiche wie bei Wismuth. Und so findet Herr Gockel, dass bald die Jahn'sche Formel den Beobachtungen besser entspricht, bald die Wiedeburg'sche. So die letztere für Bleijodid bei 380° C., aber unterhalb des Schmelzpunktes dieses Salzes, dagegen wieder die erstere bei 385° C., aber oberhalb des Schmelzpunktes

dieses Salzes. In anderen Fällen genügen beide Formeln nicht recht, so für Bleibromid bei 364° C. mit Kohlenelektroden.

Führen wir noch die Rechnung S. 1111 auch für die Wiedeburg'sche Formel aus, so ist

30) $$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = + \frac{A\mathfrak{P}'}{(i+A)^2}\frac{di}{dt},$$

also nach Gleichung 12)

31) $$A\mathfrak{P}'\frac{di}{dt} = \mu\beta\frac{i(i+A)^2}{c}$$

und zu Folge der Gleichungen unter 14)

32) $$A\mathfrak{P}'c\frac{d^2c}{dt^2} = \mu\beta\frac{dc}{dt}\left(A + \frac{1}{\mu}\frac{dc}{dt}\right)^2.$$

Die erste Integration ergiebt

33) $$\beta \log c = \left(C - \frac{1}{A + \frac{1}{\mu}\frac{dc}{dt}}\right)A\mathfrak{P}',$$

also

34) $$dt = \frac{1}{\mu}\frac{C - \gamma\log c}{A\gamma\log c - AC + 1}dc, \quad \gamma = \frac{\beta}{A\mathfrak{P}'},$$

woraus folgen würde

35) $$t = C'$$
$$+ \frac{1}{A\mu}\left[-c + \frac{e^{\frac{CA-1}{A\gamma}}}{A\gamma}\left(\log x + \frac{1}{1}\frac{x}{1} + \frac{1}{2}\frac{x^2}{1.2} + \frac{1}{3}\frac{x^3}{1.2.3} + \cdots\right)\right],$$

woselbst

36) $$x = [1 - A(C - \gamma\log c)]\frac{1}{A\gamma}$$

gesetzt ist. C und C' sind Integrationsconstanten. Es handelt sich also um eine sehr verwickelte transcendente Abhängigkeit der Concentration und damit jedenfalls auch der Stromstärke von der Zeit, für die allein die Wiedeburg'sche Formel im Einklang mit dem Faraday'schen Gesetze dynamisch bestehen könnte.

Mit der Annahme des Herrn Wiedeburg einer mit der Polarisation zugleich vor sich gehenden eigenartigen, freiwilligen, teilweisen Depolarisation stehen wohl die Beobachtungen in Verbindung, die Herr Tafel[1]) allein und dann in Verbindung mit Herrn Emmert[2]) über die „Depression" des Kathodenpotentials gemacht hat. Freilich wird dabei angenommen, dass diese Depression keine freiwillige ist, sondern ihre Ursache in dem Zutritt der Anodenflüssigkeit zur Kathode hat, wo-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 641 (1905). — [2]) Ibid. 52, 359 (1905).

durch eine Aenderung der Kathodenoberfläche herbeigeführt wird. Es muss auf die Abhandlungen selbst verwiesen werden, da sich neue theoretische Gesichtspunkte nicht ergaben. Von Interesse ist jedoch, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an Platinelektroden der Nachweis geführt wird, dass der Strom auch das Platin der Anode löst, und dass auch dadurch die Depression erklärt werden kann. Der Uebergang von Platinionen in Lösung unter dem Einflusse eines Stromes ist schon oft vermuthet worden, so namentlich auch von Jahn[1]).

Endlich ist noch zu erwähnen, dass auch versucht worden ist, die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke als scheinbar hinzustellen und durch den sogenannten Uebergangswiderstand, den der Strom der polarisirbaren Elektroden beim Uebergang aus dem Elektrolyt in die Elektrode finden soll, zu erklären. Die beobachtete Polarisation wäre dann gleich der wahren Polarisation zuzüglich der aus dem Uebergangswiederstande sich ergebenden Kraft, also

37) $$\Pi = \Pi_0 + \varphi i,$$

wenn Π_0 die wahre Polarisation und φ der bezeichnete Widerstand ist. Hiernach sollte Π eine lineare Function von i sein, was freilich allen bisher mitgetheilten Beobachtungen widerspricht und nur für geringe Stromstärken zutreffen könnte.

Die Herren Koch und Wüllner[2]) haben diese Formel auf die Polarisation von Platindrähten in Schwefelsäuremischungen angewendet. Sie schreiben sie für die ganze Polarisation in der Form

38) $$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 + \lambda (E_0 - \mathfrak{P}).$$

Wegen der grossen Zahl von Beobachtungen und Berechnungen sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Hier genügt es, die Zahlen für eine Lösung mitzutheilen, mit 1 Proc. H_2SO_4. Die Temperatur war 0° C. Die Elektroden bestanden aus Platin. Die Kräfte sind in Volt, die Stromstärken in Ampère gegeben.

E_0	i	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$ beob.	$\mathfrak{P}$ ber.	$\mathfrak{P}$ Differenz	$\frac{\Pi_{Anode}}{\mathfrak{P}}$
Elektrodenspitzen 0,5 mm lang							
25,41	0,0251	9,62	8,96	18,58	18,80	+ 0,22	0,48
26,60	0,0250	10,40	9,31	19,71	19,65	— 0,06	0,47
35,40	0,0389	14,19	11,50	25,69	25,94	+ 0,25	0,45
47,24	0,0500	18,17	15,66	34,83	34,41	— 0,42	0,46
50,62	0,0500	19,79	16,83	36,62	36,83	+ 0,21	0,46
52,03	0,0500	20,77	17,07	37,84	37,84	0,00	0,45
63,94	0,0710	24,98	21,33	46,31	46,35	+ 0,04	0,46

[1]) Vergl. auch Ruer in Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 661. — [2]) Wiedem. Ann. 45, 475 u. 759 (1892).

E_0	i	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	𝔓 beob.	𝔓 ber.	𝔓 Differenz	$\frac{\Pi_{Anode}}{𝔓}$
Elektrodenspitzen 8 mm lang							
13,53	0,0250	3,12	3,07	6,79	6,86	+ 0,07	0,45
23,59	0,0500	5,77	4,65	10,42	10,44	+ 0,02	0,45
25,15	0,0505	5,93	5,11	11,04	10,99	— 0,05	0,46
34,11	0,0695	7,66	6,61	14,27	14,18	— 0,09	0,46
42,36	0,1002	9,12	7,89	17,01	17,10	+ 0,09	0,46
45,36	0,1002	9,64	8,68	18,32	18,18	— 0,14	0,47
74,60	0,1887	15,49	13,11	28,60	28,57	— 0,03	0,45
82,49	0,1970	17,37	13,93	31,30	31,38	+ 0,08	0,44
Elektrodenspitzen 5 mm lang							
12,26	0,025	2,98	2,50	5,48	5,58	+ 0,10	0,46
21,42	0,050	4,36	3,65	8,01	7,94	— 0,07	0,46
25,46	0,058	4,72	4,10	8,82	8,98	+ 0,16	0,46
33,73	0,079	5,92	5,11	11,03	11,10	+ 0,07	0,46
37,70	0,100	6,56	5,56	12,12	12,10	— 0,02	0,46
38,96	0,100	6,61	6,10	12,71	12,45	— 0,26	0,49
40,11	0,100	6,85	6,02	12,87	12,75	— 0,12	0,47
70,35	0,201	10,88	9,75	20,63	20,53	— 0,10	0,47
77,26	0,197	12,03	10,24	22,27	22,30	+ 0,03	0,46
82,17	0,222	12,65	10,63	23,28	23,57	+ 0,29	0,46
85,39	0,249	13,27	11,13	24,40	24,40	0,00	0,46

Wie die Differenzenreihen zeigen, genügt die Formel in der That. Und dieses erweist sich auch in allen anderen noch untersuchten Fällen. Die eigentliche Polarisation, also $𝔓_0$, findet sich

	1 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	42 Proc.	H_2SO_4
$𝔓_0$	—	3,46	3,62	3,86	4,19	bei 0,5 mm Elektrodenlänge
	3,17	3,61	3,86	3,94	3,78	„ 3,0 „ „
	3,27	3,49	3,75	3,94	3,77	„ 5,0 „ „

Die Aenderungen mit der Elektrodenfläche sind offenbar sehr geringfügig. Dagegen muss, da, wie die obige Zusammenstellung zeigt, die beobachtete Polarisation sehr stark mit Verkleinerung der Elektrodenfläche ansteigt, λ mit dieser Verkleinerung ebenfalls wachsen, was ja auch von vornherein zu erwarten steht. In der That ist

	1 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	42 Proc.	H_2SO_4
λ	—	0,725	0,727	0,653	0,695	bei 0,5 mm Elektrodenlänge
	0,356	0,376	0,398	0,388	0,381	„ 3,0 „ „
	0,257	0,303	0,294	0,291	0,293	„ 5,0 „ „

Im obigen nimmt $\mathfrak{P}_0$ mit wachsender Concentration der Schwefelsäure zu, während der Werth von λ erst zuzunehmen, dann abzunehmen scheint. Da die Grösse λ mit wachsender Spitzenlänge so rasch fällt, vermuthen die Genannten, dass für Platten als Elektroden ein Uebergangswiderstand nicht vorhanden sei. Dann sollte freilich die Polarisation von der Stromstärke sich unabhängig zeigen. Indessen bemerken sie selbst, dass die Formel nicht für alle Stromstärken zutrifft, dass vielmehr von einer gewissen Stärke des Stromes ab bei weiterer Steigerung dieser Stärke eine plötzliche und sehr starke Zunahme der Polarisation eintritt, und zwar an derjenigen Elektrode, die die geringere Oberfläche aufweist. Dadurch verringert sich der Strom und dementsprechend sinkt die Polarisation an der anderen Elektrode. Ihre ferneren Untersuchungen beziehen sich deshalb auf Gegenüberstellung einer Spitzenelektrode und einer Plattenelektrode. Spätere Untersuchungen anderer Forscher haben auch gelehrt, dass an Spitzenelektroden in Folge der starken Erwärmungen besondere Erscheinungen auftreten, die das Bild der Polarisationserscheinungen vollständig verdecken können.

Noch ist hervorzuheben, dass die Genannten für Plattenelektroden die Polarisation darstellen durch

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 - C\alpha^{-E_0}. \tag{39}$$

$\mathfrak{P}_0$, C und α sind Constanten. Die Formel entspricht den Beobachtungen, und sie ist ja auch insofern zweckmässig, als sie ein Maximum für $\mathfrak{P}$, nämlich $\mathfrak{P}_0$, ergiebt, wenn auch nur für $E_0 = \infty$. Ich führe nur eine Zahlenreihe an, wiederum für 42proc. Schwefelsäure, wofür die meisten überschüssigen Gleichungen vorhanden sind.

E_0	i	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$			$\frac{\Pi_{Anode}}{\mathfrak{P}}$
				beob.	ber.	Differenz	
3,00	0,025	1,08	1,40	2,48	2,49	+ 0,01	0,57
3,53	0,050	1,10	1,43	2,53	2,53	0,00	0,57
4,58	0,101	1,13	1,47	2,60	2,61	+ 0,01	0,56
6,66	0,201	1,19	1,58	2,77	2,74	— 0,03	0,57
8,73	0,301	1,20	1,66	2,86	2,87	+ 0,01	0,58
11,66	0,450	1,26	1,76	3,02	3,02	0,00	0,58
14,75	0,601	1,24	1,86	3,10	3,16	+ 0,06	0,60
17,54	0,747	1,29	2,07	3,36	3,27	— 0,09	0,61
21,95	1,001	1,31	2,21	3,52	3,44	— 0,08	0,62

Die Differenzen sind hinlänglich klein.

Zusätzlich sei auf die Zahlen der letzten Spalte hingewiesen. Sie zeigen, dass die Polarisation an der Anode stets grösser war, als die an

der Kathode und mit wachsender Stromstärke auch rascher wuchs. Das letztere jedoch trifft nur für diese hohe Concentration zu, und zwar auch nur für Plattenelektroden. In allen anderen Fällen nahm mit wachsender Stromstärke die anodische Polarisation langsamer zu als die kathodische. Unter Umständen war sie auch geringer als die kathodische Polarisation, wie in dem durch die Zusammenstellung auf S. 1117 f. gegebenen Beispiel. Dieses nebenbei.

Im Ganzen wird man sich des Eindrucks nicht erwehren können, dass man es einstweilen nur mit Interpolationsformeln zu thun hat, und dass die wirklichen Vorgänge viel zu verwickelt sind, als dass sie gegenwärtig in eine Theorie übertragen werden könnten, zumal die Beobachtungen selbst sich noch so erheblich widersprechen, dass beispielsweise nach Herrn Richarz[1]) an kleinen Elektroden in Schwefelsäure, für welche die Herren Koch und Wüllner so bedeutendes Ansteigen der Polarisation mit wachsender Stromstärke glauben nachgewiesen zu haben, wenn eine Aenderung der Polarisation überhaupt stattfindet, sie in einer Abnahme bestehen soll, sobald die Stromstärke vergrössert wird.

Ein normales Verhalten der Polarisation bei höheren Stromstärken, wie die Herren Koch und Wüllner für kleine Platinelektroden in Schwefelsäure festgestellt haben, ist für andere Fälle auch von anderen Forschern bemerkt worden. Ich führe die sehr eingehenden Untersuchungen des Herrn Wolf Johannes Müller[2]) an, mit Zink und Mangan als Anoden in Natriumsalzen. Als Kathode diente ein Platinstreifen. Die Polarisation der Zelle wurde gegen eine Normalelektrode (als welche Platin in gesättigter Lösung von Chromsäureanhydrid in normaler Schwefelsäure diente) bestimmt. Die Zahlen sind also relative. Waren die Lösungen mit H_2SO_4 angesäuert, so verhielten sich beide Metalle in Natriumsulfat und Natriumphosphat bis zur höchsten angewandten Stromstärke normal, das heisst die Aenderung der Polarisation mit wachsender Stromstärke ging stetig und ohne Schwankungen vor sich. Die relative Spannung der Zelle gegen die Normalelektrode nahm, wenn die Stromstärke wuchs, ab und wenn sie fiel, in demselben Maasse wieder zu. So ging diese Spannung bei $^1/_1$ normaliger $Na_2SO_4 + 0{,}05$ normaliger H_2SO_4 mit Zink als Anode stetig von 2,275 Volt auf 2,246 Volt herab, wenn die Stromstärke (einer Batterie mit 8 Volt Spannung) von 0 auf 16,5 Milliampère stieg und wuchs von diesem Betrage wieder zu 2,279, als die Stromstärke wieder auf 0 fiel. Und ähnlich waren die Ergebnisse bei anderen Concentrationen und mit Mangan als Anode. Gleichfalls normal verhielten

[1]) Wiedem. Ann. **39**, 201 (1890). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 755.



sich Zink und Mangan in mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösungen, wenn die Concentration der Lauge $^1/_{100}$ normal nicht überschreitet. Ebenso Zink in neutraler Natriumphosphatlösung.

Dagegen trat anormale Abhängigkeit von der Stromstärke auf, wenn die Lösungen mit grösserem Laugengehalt versehen wurden, und bei Mangan auch in neutraler Natriumphosphatlösung. Sie zeigte sich darin, dass bei gewissen Stromstärken die relative Spannung plötzlich schwankte und fiel, so dass für zwei nur sehr wenig von einander verschiedene Stromstärken erheblich von einander abweichende Spannungen stattfanden. Es genügt, um eine Vorstellung von diesem Verhalten zu geben, nur eine Beobachtungsreihe anzuführen. Sie bezieht sich auf Zink als Anode in $^1/_1$ normaligem $Na_2SO_4 + 0{,}5$ normaligem NaHO.

i Milliampère	$\mathfrak{P}$ — Const. Volt	Vorgänge
0	+ 2,71	
0,8	+ 2,70	
2,0	+ 2,69	
4,2	+ 2,65	
8,0	+ 0,11 !	
10,1	— 0,21	
6,0	+ 0,09	i geht auf 6,0
3,2	+ 0,24	Gasentwickelung
2,0	+ 0,36	
1,5	+ 0,42	
0,9	+ 0,57 !	
0,7	+ 1,94	
0,4	+ 2,08	
0,1	+ 2,57	
0	+ 2,69	

Die Unstetigkeitsstellen sind durch Ausrufungszeichen hervorgehoben. Nach dem ersten plötzlichen Fallen erhebt sich die Spannung bei wieder abnehmender Stromstärke nicht sofort, sie bleibt sehr stark gegen die Ausnahmswerthe zurück, dann aber erreicht sie in einem Stoss den früheren Werth.

Vorübergehende Polarisationsstösse fanden sich auch an Zink in Natriumphosphatlösung, und hier auch bei geringen Stromstärken. Es waren also hier in der Zeit verlaufende Schwankungen der Polarisation vorhanden. So fand sich für Zink in 0,05-normaliger NaH_2PO_4 + 0,05 normaliger NaHO bei 0,05 Milliampère

nach Minuten	0	1	3	5	6	7	9	10
$\mathfrak{P}$—Const. . .	2,21	1,80	1,17	0,76	0,62	0,10	0,24	2,12 Volt

die letzte Zahl, wenn $i = 0$ gemacht wurde.

Die Theorie, die Herr Müller zur Erklärung annimmt, führt die Erscheinungen auf die der Passivirung der Stoffe zurück. Man versteht darunter Aenderung der Stoffe, wodurch ihnen die sonst vorhandene Auflösungsfähigkeit ganz oder theilweise genommen wird. Worin die Aenderung besteht, ist noch nicht entschieden. Nach Faraday sollte sie lediglich als Bildung einer nicht auflöslichen Oxydhaut auftreten, nach Schönlein in einem physikalischen molecularen Eingriff in die Stoffe zu suchen sein. Vieles spricht für die erstere Auffassung, denn erstens tritt die Passivirung an der Anode auf, wo Sauerstoff sich findet, und zweitens kann man Stoffe auch durch Glühen in Luft passiv machen, nicht aber durch Glühen in Wasserstoff. Gleichwohl neigt man sich gegenwärtig mehr der zweiten zu; namentlich verfochten wird letztere von Herrn Müller. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Fragen einzugehen, es muss auf die Literatur verwiesen werden [1]). Nur das sei hervorgehoben, dass die jetzige Anschauung wesentlich auf der Annahme beruht, dass passivirbare und, im Gegensatze zu ihnen, activirbare Stoffe aus zwei Modificationen gemischt sind, einer niedrigwerthigen, unedlen oder activen und einer höherwerthigen, edlen oder passiven Modification. So wäre das Eisen, dessen Passivirbarkeit zuerst erkannt und am meisten studiert ist, eine

Potential	Stromstärke
+ 0,34 Volt	0
+ 0,23 „	18
+ 0,14 „	31
+ 0,06 „	55
+ 0,03 „	97
+ 0,01 „	114
— 0,18 „	133
— 0,28 „	159
— 0,38 „	175
— 0,49 „	220
— 0,56 „	224
— 0,56 „	1
— 0,70 „	1
— 1,28 „	1
— 1,63 „	1
— 1,68 „	4
— 1,73 „	10
— 1,78 „	27
— 1,84 „	59

[1]) Vergl. ausser den Lehrbüchern insbesondere Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 385 (1900). Sodann Finkelstein, Ibid. 39, 91 (1902), woselbst auch frühere Literatur. Ferner Fredenhagen, Ibid. 43, 1 (1903); Wolf Johannes Müller, Ibid. 48, 577 (1904); Sackur, Ibid. 48, 641 (1906).

Art Legirung des Ferrometalles mit dem Ferrimetall. Die Passivirung besteht in der Wegnahme des niedrigwerthigen Theiles, die Activirung umgekehrt in Hinzufügung dieses niedrigwerthigen Theiles. Anomalien der Polarisation müssen sich zeigen, sobald der Strom diejenige Stärke erreicht hat, bei der er auf eine Elektrode zerstörend oder activirend wirkt. Der Strom kann sich dann unter Umständen vollständig selbst den Durchgang unmöglich machen. Ich füge eine lehrreiche Zusammenstellung nach Herrn Finkelstein (auf voriger Seite) in willkürlicher Einheit der Stromstärken bei. Das Elektrolyt war 0,2 n-H_2SO_4, die Anode Eisen.

Bei der elektromotorischen Kraft 0,56 und der Stromstärke 224 trat die Passivirung ein und sofort fiel der Strom fast auf Null, indess das Potential von — 0,56 bis — 1,68 weiter stieg. Dann erst begann die Stromstärke wieder zu wachsen.

Nahm man als Elektrolyt 0,2 n-HCl, so trat diese Anomalie nicht ein, Stromstärke und Potential gingen ganz parallel und fast genau in linearer Abhängigkeit von einander.

Mit diesem anomalen Verhalten der Polarisation eine gewisse Aehnlichkeit hat der Gang der Polarisation an glatten Platinelektroden in einer Lösung von HCl. Es zeigt sich bei gewisser elektromotorischer Kraft eine bestimmte Zersetzungsspannung. Wächst nun die elektromotorische Kraft weiter, so sollte die Stromstärke dem Ohm'schen Gesetze entsprechend steigen. Das geschieht auch zunächst. Dann aber, von einem zweiten neuen Grenzwerth der elektromotorischen Kraft ab, bleibt die Stromstärke trotz weiteren Wachsens dieser Kraft constant; ein Theil der Kraft kommt also zu besonderen Arbeiten an den Elektroden in Verwendung. Später, bei noch weiterem Anwachsen der elektromotorischen Kraft tritt wieder normales Verhalten ein, die Stromstärke wächst wieder nach dem Ohm'schen Gesetz. Herr Müller[1]) und die Herren Luther und Brislee[2]) haben diese Erscheinung studirt. Es ist möglich, dass, wie die letztgenannten Herren annehmen, auch hier Passivirungserscheinungen platzgreifen, und zwar würden letztere den in der Platinelektrode occludirten Wasserstoff betreffen, da ja Wasserstoff sich vielfach als Metall verhält. Doch haben wir ausser den Ionen der Salzsäure auch die des Wassers, es werden also an der Anode neben den Chlorionen primär auch Hydroxylionen und secundär Sauerstoffionen auftreten. Jeder dieser Ionenarten entspricht eine besondere Abscheidungsspannung, und so kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Stromänderungen nicht in einem Sinne verlaufen. Die Curve, welche den Stromgang mit wachsender elektromotorischer Kraft darstellt, wird nach der Zahl der an einer Elektrode sich entladenden Ionen ihre Form richten.

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 26, 1 (1901); Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 426 (1902). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 216 (1903).

Im Allgemeinen wird derjenige Vorgang das Hauptbild bestimmen, der unter der geringsten Spannung zu verlaufen vermag. Ich nehme als Beispiel ein von Herrn Danneel[1]) behandeltes. Eine Lösung enthalte die Elektrolyte $CuCl_2$, HCl, $ZnCl_2$. Die Zersetzungsspannungen sind (S. 1097) 1,00, 1,31, 2,20. Elektrolyse kann also erst beginnen, wenn die elektromotorische Kraft 1 Volt überschreitet. Zwischen den Kräften 1,00 und 1,31 findet kathodisch nur die Abscheidung von Cu statt. Ueber 1,31 könnte auch H aus HCl abgeschieden werden, in Wirklichkeit aber scheidet sich weiter nur Cu ab, weil hierzu die geringste Spannung erforderlich ist. Die Kraft könnte über 2,20 Volt steigen, wo Zn sich abscheiden sollte, ohne dass eine Aenderung einzutreten brauchte. Wenn aber der Strom lange genug dauert, oder wenn er stark genug ist, dass eine Verarmung an Cu-Ionen eintritt, so beginnt allmählich erst H aus HCl und dann, wenn auch an H Verarmung sich geltend macht, bei genügend hoher Kraft Zn aus $ZnCl_2$ sich abzuscheiden. So kann die Stromcurve eine Strecke glatt verlaufen, dann eine Welle erhalten, hierauf eine zweite u. s. f. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, die so viele Anionen liefert (S. 798), zeigt die Stromcurve einen ersten Knick bei 1,12 Volt für die Entladung der O''-Ionen, einen zweiten bei 1,67 Volt für die der HO'-Ionen, einen dritten bei 1,9 Volt für die der SO_4''-Ionen und einen vierten bei 2,6 Volt für die der HSO_4'-Ionen. Das sind eigentlich gar keine Anomalien, sie entsprechen den gegebenen Verhältnissen.

Zur weiteren Aufklärung des Satzes, dass derjenige Vorgang auftritt und sich, solange die Umstände gestatten, erhält, der die geringste Kraft beansprucht, sei noch folgendes Beispiel erwähnt. Zink hat in saurer Lösung eine Abscheidungsspannung von 0,77 Volt, Wasserstoff, ebenfalls in saurer Lösung, nur eine solche von 0,70 Volt. Da in wässeriger Lösung naturgemäss Wasserstoffionen in fast unbegrenzter Zahl zur Verfügung stehen, wird aus solcher sauren Lösung niemals Zink ausgeschieden werden können, überhaupt kein Metall, dessen Abscheidungsspannung höher ist als 0,70 Volt. In neutralen Lösungen dagegen und in alkalischen ist die Abscheidungsspannung des Wasserstoffs erheblich höher, 1,1 Volt, während die des Zinks fast unverändert besteht. Also wird Zink aus solchen Lösungen leicht abgeschieden werden können, und ebenso werden es alle Metalle, deren Abscheidungsspannung unterhalb 1,1 Volt liegt.

Jedenfalls kann man, wie sich hieraus zeigt, alle Ionen nach einander abgeschieden erhalten. Und zwei Ionenarten werden um so sicherer getrennt zu erhalten sein, je weiter ihre Abscheidungsspannungen aus einander liegen. Das einfachste Verfahren besteht darin, dass man eine elektromotorische Kraft anwendet, welche zwischen den Abschei-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem., S. 175 (1905).

dungsspannungen der beiden Ionen liegt. Herr Freudenberg[1]) hat dieses in ausgedehnten Versuchen nachgewiesen. So vermochte er aus Lösungen von Silbersalzen und Salzen anderer Metalle bei Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 1,3 Volt fast alles Silber rein ausgeschieden zu erhalten, ebenso Quecksilber aus Quecksilbersalzen bei Gegenwart anderer Salze. Ferner Kupfer aus Kupfersalzen bei Gegenwart von Cadmiumsalz, wenn als elektromotorische Kraft 2 Volt angewendet wurden u. s. f. Silber und Quecksilber, die einander in der Abscheidungsspannung sehr nahe stehen, gehen auch nach Herrn Ogg[2]) immer zusammen als Amalgam aus einer salpetersauren Mischung ihrer Nitrate $AgNO_3$ und $HgNO_3$. Auffallend ist, dass nach ihm die Zersetzungsspannung einer Mischung dieser Salze niedriger liegen soll als die Spannung der reinen Lösungen, so dass „das Amalgam ein edleres Metall als jedes seiner Bestandtheile“ sein würde.

Die Zusammenstellung auf S. 1114 ff. lässt erkennen, dass die Polarisation auch von der Temperatur abhängt, wie ja auch die Formeln S. 1091 ff. darthun. Indessen fällt sie nach dieser Zusammenstellung mit steigender Temperatur, und gleiches hat Herr Gockel auch für andere von ihm untersuchte feste und geschmolzene Salze ermittelt.

Die Herren Jahn und Schönrock[3]) geben für die maximale Zersetzungsspannung der $^1/_1$ norm. Schwefelsäure zwischen platinirten Platinstreifen

bei 0° C. . . . . $\mathfrak{P}$ = 2,3958 Volt,
„ 41,3° C. . . . . $\mathfrak{P}$ = 2,2720 „

und zwischen kleinen platinirten Elektroden

bei 0° C. . . . . $\mathfrak{P}$ = 2,4787 Volt,
„ 41,4° C. . . . . $\mathfrak{P}$ = 2,3283 „

Für $^1/_1$ norm. Natriumsulfat zwischen grossen platinirten Elektroden war

bei 0° C. . . . . $\mathfrak{P}$ = 3,2360 Volt,
„ 40,7° C. . . . . $\mathfrak{P}$ = 2,9612 „

Also auch hier in allen Fällen mit steigender Temperatur fallende Polarisation. Die Abnahme betrüge für je 1° C. bei Schwefelsäure 0,003 35, bei Natriumsulfat 0,006 75. Nach Herrn Le Blanc's[4]) Beobachtungen würde die Polarisation mit steigender Temperatur ebenfalls abnehmen, jedoch in viel geringerem Grade als nach den vorstehenden Angaben, denn für eine Temperaturänderung von 65° C. findet er bei $^1/_1$ norm. Schwefelsäure eine Abnahme nur von 0,04 Volt, bei $^1/_1$ norm. Natronlauge eine solche von 0,08 Volt. Bei $^1/_{20}$ norm. Schwefelsäure hat er gar keine Aenderung der Polarisation feststellen können, bei $^1/_{30}$ norm. Natronlauge nur eine Abnahme von 0,01 Volt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97 (1893). — [2]) Ibid. 27, 310 (1898). — [3]) l. c. (S. 1098). — [4]) l. c. (S. 1096).



Herrn Tafel's[1]) Untersuchungen über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung an Quecksilberelektroden ergeben durchschnittlich ein Fallen dieser Polarisation mit steigender Temperatur, und zwar bei allen angewendeten Stromstärken, wie folgende Zusammenstellung erweist:

Stromdichte Ampère/qcm	$\Pi_{Kathode}$ (Volt)				
	12,4° C.	26,4° C.	38,5° C.	39,3° C.	52° C.
0,0004	1,718	1,665	1,612	1,610	—
0,001	1,759	1,713	1,661	1,660	—
0,002	1,791	1,746	1,697	1,700	—
0,003	1,809	1,766	1,717	1,715	—
0,004	1,824	1,777	1,731	1,731	1,699
0,01	1,864	1,824	1,779	1,778	1,747
0,02	1,897	1,858	1,815	1,817	1,785
0,03	1,917	1,878	1,836	1,838	1,809
0,04	1,931	1,891	1,850	1,852	1,822
0,06	1,955	1,912	—	1,865	1,844
0,08	—	—	1,887	1,892	1,863
0,10	1,980	1,940	1,900	1,906	1,878
0,14	—	1,963	1,924	—	—
0,20	2,030	1,989	1,949	1,958	1,931

Auch an anderen Metallen soll die Polarisation mit steigender Temperatur sinken.

Von besonderem Interesse aber ist, dass, wenn man die Polarisation nach Jahn durch die Formel

40) $$\Pi = a + b \log i$$

darstellt, aus Herrn Tafel's Bestimmungen folgt, dass gleichwohl b steigt, also a stark fallen muss. Ich gebe auch hierfür die Zusammenstellung:

Stromdichte Ampère/qcm	b				
	12,4° C.	26,4° C.	38,5° C.	39,3° C.	51° C.
0,004 bis 0,0004	0,106	0,112	0,119	0,121	—
0,01 „ 0,001	0,105	0,111	0,118	0,118	—
0,02 „ 0,002	0,106	0,112	0,118	0,122	—
0,03 „ 0,003	0,108	0,112	0,119	0,123	—
0,04 „ 0,004	0,107	0,114	0,119	0,121	0,123
0,1 „ 0,01	0,116	0,116	0,121	0,128	0,131
0,2 „ 0,02	0,133	0,131	0,134	0,141	0,146

[1]) l. c. (S. 1105).

Das könnte der Theorie entsprechen, denn diese Grösse b soll auch proportional der absoluten Temperatur sein. Proportionalität mit der absoluten Temperatur findet nach diesen Angaben freilich nicht statt.

Mit den Ermittelungen nach Herrn Tafel stehen die Untersuchungen Jahn's [1]) insofern nicht im Einklang, als nach diesen Untersuchungen auch die Grösse b, wenigstens für die Zersetzungsspannung, mit steigender Temperatur fällt, wie folgende Zusammenstellung der von ihm ermittelten Formeln zeigt:

$$^{1}/_{1}\,\text{n-}H_2SO_4 \begin{cases} \mathfrak{P} = 2{,}4033 + 0{,}184\,52 \log i, & \text{für } 0^\circ\,\text{C.,} \\ \mathfrak{P} = 2{,}1320 + 0{,}126\,05 \log i, & \text{„ } 40^\circ\,\text{C.,} \end{cases}$$

$$^{1}/_{2}\,\text{n-}Na_2SO_4 \begin{cases} \mathfrak{P} = 3{,}3108 + 0{,}416\,83 \log i, & \text{„ } 0^\circ\,\text{C.,} \\ \mathfrak{P} = 2{,}9827 + 0{,}295\,72 \log i, & \text{„ } 40^\circ\,\text{C.,} \end{cases}$$

$$^{1}/_{2}\,\text{n-}Li_2SO_4 \begin{cases} \mathfrak{P} = 3{,}3298 + 0{,}376\,97 \log i, & \text{„ } 0^\circ\,\text{C.,} \\ \mathfrak{P} = 3{,}0242 + 0{,}292\,20 \log i, & \text{„ } 40^\circ\,\text{C.,} \end{cases}$$

$$^{1}/_{2}\,\text{n-}(NH_4)_2SO_4 \begin{cases} \mathfrak{P} = 2{,}9093 + 0{,}300\,21 \log i, & \text{„ } 0^\circ\,\text{C.,} \\ \mathfrak{P} = 2{,}6901 + 0{,}214\,15 \log i, & \text{„ } 40^\circ\,\text{C.} \end{cases}$$

Die Logarithmen sind Briggische, die Einheit ist Volt.

In allen Fällen sinkt auch der Factor von $\log i$ mit steigender Temperatur. Wir müssen also annehmen, dass mit steigender Temperatur auch die Ionenconcentrationen Aenderungen erfahren, die den Einfluss dieser Temperatur selbst sogar überwiegen. Für Salze, deren Polarisation von der Stromstärke nicht erheblich abhängt, wozu namentlich die Schwermetallsalze gehören, giebt Jahn folgende Zusammenstellung der Temperaturcoëfficienten (vergl. auch S. 842 ff.):

Salze	$-\frac{d\mathfrak{P}}{d\vartheta}$
Kupfersulfat	0,0038 Volt
Zinksulfat	0,0035 „
Cadmiumsulfat	0,0038 „
Kupfernitrat	0,0035 „
Bleinitrat	0,0035 „
Silbernitrat	0,0025 „

Mit Ausnahme von Silbernitrat kommt allen anderen Stoffen fast gleiche Abnahme der Zersetzungsspannung mit steigender Temperatur zu.

Berechnet man nach der Helmholtz'schen Formel, S. 886, Gleichung 128), indem man unter P die Zersetzungsspannung versteht, die Zersetzungswärme und vergleicht sie mit der calorimetrisch von Thomsen ermittelten Wärme, so erhält man folgende Zusammenstellung nach den Ergebnissen des Herrn Garrard [2]) an reinen geschmolzenen Salzen:

[1]) l. c. (S. 1108). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 214 (1899).

Salz	Temperatur	$\mathfrak{P}$	$-\frac{d\mathfrak{P}}{d\vartheta}$	Q Calorien	
	°C.	Volt	Volt	berechnet	calorim.
Chlorsilber	560	0,752	0,000 65	29,8	28,1
Bromsilber	597	0,446	0,000 73	25,2	25,2
Jodsilber	646	0,295	0,000 65	20,3	18,2
Jodblei	495	0,396	0,000 77	45,6	44,6
Chlorblei	608	0,850	0,000 89	75,5	75,7

Aus der Uebereinstimmung der beiden letzten Zahlenreihen zieht Jahn mit Recht den Schluss, dass bei so geringen Stromstärken, wie sie bei der Bestimmung der Zersetzungspunkte in Frage kommen, die Vorgänge bei der Polarisation als umkehrbar angesehen werden dürfen. Und dieses haben ja auch die Untersuchungen des Herrn Wolf Johannes Müller für die normale Polarisation an Zink und Manganelektroden erwiesen.

Hiermit in Verbindung steht folgende Betrachtung, die von Herrn Bodländer[1]) herrührt. Da eine polarisirte Zelle völlig wie ein Element sich verhält, haben wir für die elektromotorische Kraft einer solchen Zelle ohne Ueberführung

$$41_1)\qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_K}\log\frac{\gamma_K}{c_K} + \frac{1}{\varepsilon_A}\log\frac{\gamma_A}{c_A}\right).$$

Setzt man

$$42)\qquad \frac{\overline{R}\vartheta}{e\,\varepsilon_K}\log\gamma_K = \Pi_K,\quad \frac{\overline{R}\vartheta}{e\,\varepsilon_A}\log\gamma_A = \Pi_A,$$

so wird also

$$41_2)\qquad P = \Pi_K + \Pi_A - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_K}\log c_K + \frac{1}{\varepsilon_A}\log c_A\right).$$

Wir nehmen c_K und c_A in Aequivalentmolekelnzahlen und setzen $c_K = c_A = c$; also

$$43)\qquad P = \Pi_K + \Pi_A - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\log c^{\frac{1}{\varepsilon_K}+\frac{1}{\varepsilon_A}}.$$

Π_K und Π_A bedeuten alsdann die Abscheidungsspannungen des Kation bezw. Anion aus Lösungen, die eine Aequivalentmolekel in der Raumeinheit enthalten. Nach Bestimmungen verschiedener Forscher nimmt Herr Bodländer für diese Spannungen folgende Werthe an:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 55 (1899).

Ion	Π_K	Ion	Π_K	Ion	Π_A
Na	+ 2,58?	Sn	+ 0,16	SO_4	+ 1,90
Mg	+ 1,47?	H	+ 0,00	Cl	+ 1,31
Al	+ 1,28?	Sb	+ 0,13	Br	+ 0,94
Mn	+ 1,06	Bi	— 0,25	J	+ 0,52
Zn	+ 0,74	As	— 0,31		
Cd	+ 0,38	Cu	— 0,34		
Fe	+ 0,33	Ag	— 0,78		
Tl	+ 0,30	Hg	— 0,79		
Ni	+ 0,22	Pd	— 0,82?		
Co	+ 0,22	Pt	— 0,94?		
Pb	+ 0,17	Au	— 1,10		

Für H ist mit Herrn **Nernst** $\Pi_K = 0$ gesetzt, die Zahlen beziehen sich also relativ auf diejenige Spannung, bei der H-Ionen aus normaler Lösung abgeschieden werden.

Nun betrachtet der Genannte den Fall, dass man den Wärmewerth der Zersetzungsspannung gleich der Bildungswärme des betreffenden Elektrolyts ansetzen darf, was ja in vielen Fällen zutrifft und in manchen Fällen sehr angenähert stattfindet (S. 851 ff.). Dann ist auch, indem Q die auf ein Aequivalent sich beziehende Bildungswärme bedeutet,

$$44)\qquad P = \frac{Q}{230},$$

somit

$$45)\qquad \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\log\frac{1}{c^{\epsilon_K}} + \frac{1}{\epsilon_A}\right) = \Pi_K + \Pi_A - \frac{Q}{230}.$$

Wenn nun das Elektrolyt ein schwer lösliches wasserfreies Salz ist, das zudem sich vollständig dissociirt, wird c die Löslichkeit selbst messen und man kann also aus der obigen Formel diese Löslichkeit berechnen. Darauf also kommt Herrn **Bodländer's** Untersuchung hinaus. Er wendet seine Formel auf eine sehr grosse Zahl von Fällen

Salze	Q	$\frac{Q}{230}$	$\Pi_K + \Pi_A - \frac{Q}{230}$	c berechnet	c beobachtet
NaJ	691	3,00	+ 0,10	8	8,1
$^1/_3\,AlJ_3$	235	1,02	+ 0,78	10^{10}	sehr gross
$^1/_2\,ZnJ_2$	246	1,07	+ 0,19	150	„
$^1/_2\,CdJ_2$	244	1,06	— 0,16	$1,6 \times 10^{-2}$	klein
TlJ	302	1,31	— 0,49	6×10^{-5}	25×10^{-5}
$^1/_2\,PbJ_2$	199	0,86	— 0,17	$1,1 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$
CuJ	163	0,71	— 0,53	$2,5 \times 10^{-5}$	sehr klein
HgJ	141	0,61	— 0,88	$2,6 \times 10^{-8}$	„
$^1/_2\,HgJ_2$	121	0,53	— 0,80	$6,4 \times 10^{-10}$	„
AgJ	138	0,60	— 0,86	$3,7 \times 10^{-8}$	$0,97 \times 10^{-8}$

an. Hier genügt es, eine seiner Zusammenstellungen zu wiederholen, um zu zeigen, wie weit seine Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt. Es handelt sich um Jodide. Als Temperatur ist 17° C. angenommen (s. Tabelle a. v. S.).

Die c sind die Zahl Aequivalente im Liter bei Sättigung der Lösung. Die Angaben in den beiden letzten Spalten entsprechen einander ziemlich gut. Man kann die Formel umgekehrt auch benutzen, um aus den gefundenen Löslichkeiten die Grösse P zu berechnen. Der Unterschied dieses berechneten Werthes gegen den Werth von $\frac{Q}{230}$ gestattet nach dem **Helmholtz**'schen Satze den Temperaturcoëfficienten der Zersetzungsspannung zu ermitteln. So erhält man:

Salz	c	$230\,P$ berechnet	Q gef.	$\frac{dP}{d\vartheta} = \frac{Q - 230\,P}{230\,\vartheta}$
TlJ	$2{,}5 \times 10^{-4}$	286	302	$+2{,}4 \times 10^{-4}$ Volt
$^1/_2$PbJ$_2$	$0{,}6 \times 10^{-2}$	203	199	$-0{,}6 \times 10^{-4}$ „
AgJ	$0{,}97 \times 10^{-8}$	154	138	$-2{,}4 \times 10^{-4}$ „

Bei Thalliumjodid würde hiernach die Zersetzungsspannung mit wachsender Temperatur zunehmen; ein solches Verhalten würde dem sonst festgestellten widersprechen.

Interessant ist noch eine von Herrn **Bodländer** für Sulfate ausgeführte Berechnung. Er zerlegt die Bildungswärme in zwei Theile, einem Theile Q_1, die Gruppe SO_4 betreffend, einem zweiten Theile Q_2, der sich auf die Verbindung dieser Gruppe mit dem Metall bezieht. Es ist dann

$$46)\qquad Q_2 = Q - Q_1, \quad \text{somit} \quad P = \frac{Q}{230} - \frac{Q_1}{230},$$

und da $\frac{Q_1}{230} + \Pi_A$ für alle Sulfate den gleichen Werth hat, genügt es, diese Grösse für ein Sulfat zu kennen. Er berechnet diese Grösse aus den Werthen für Silbersulfat mit $c = 0{,}04$, $Q = 836{,}5$, $P = 1{,}12$ aus der Formel

$$47)\qquad \frac{Q_1}{230} + \Pi_A = \frac{Q}{230} - P + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log c^{3/2}$$

zu 4,30. Damit bekommt er dann:

Salz	$\frac{Q}{230}$	c berechnet	c beobachtet
$^1/_2$Na$_2$SO$_4$	7,15	0,27	1 bis 2
$^1/_2$Tl$_2$SO$_4$	4,62	0,59	0,20
$^1/_2$ZnSO$_4$	5,00	5,0	6,2
$^1/_2$PbSO$_4$	4,70	$1{,}1 \times 10^{-4}$	$3{,}0 \times 10^{-4}$

Auch hier ist die Uebereinstimmung der beiden Reihen eine ganz gute.

d) Polarisationscapacität.

Da, wie mehrfach hervorgehoben (S. 566), eine Elektrode in Berührung mit einem Elektrolyt einen Condensator darstellt, so haben Elektroden immer eine gewisse Capacität, ob sie polarisirt sind oder nicht. Wir sprechen gleichwohl allgemein von **Polarisationscapacität**, indem wir darunter diejenige Strommenge verstehen, welche zur Herstellung eines Potentials der Elektrode gegen das Elektrolyt dient. Ist diese Strommenge $\bar{i}$ die Polarisationscapacität einer Elektrode C, der Querschnitt dieser Elektrode q, das nach Durchfluss der Strommenge $\bar{i}$ erreichte Polarisationspotential V, so haben wir

$$1)\qquad \bar{i} = C q V$$

und

$$2)\qquad C = \frac{\bar{i}}{q V}.$$

Es bedeute E_0 die polarisirende Kraft, w den Widerstand der Zelle, $\mathfrak{C}$ die Capacität der Zelle, so haben wir nach dem Ohm'schen Gesetz

$$3)\qquad E_0 - \frac{1}{q\mathfrak{C}}\int_0^t i\,dt = i\,w,$$

und zugleich ist

$$4)\qquad \mathfrak{P} = \frac{1}{q\mathfrak{C}}\int_0^t i\,dt.$$

In dieser einfachen Weise fasst Herr F. Kohlrausch die Verhältnisse auf.

Indessen besteht doch zwischen einem gewöhnlichen Condensator und einem Condensator der hier in Frage kommenden Art ein grundsätzlicher Unterschied. Der erstere ist vollständig bestimmt, wenn seine Grösse und seine Form gegeben ist, falls man von etwaiger Unvollkommenheit der Isolirung der Zwischenschicht absieht. Welchen Werth auch $\bar{i}$ haben mag, V richtet sich immer so ein, dass $\frac{\bar{i}}{qV} = C$ eine Constante ergiebt. Die Elektrode dagegen in Berührung mit dem Elektrolyt mag zwar auch eine unveränderliche Belegung haben, das Material der Elektrode selbst, dann nämlich, wenn die Elektrode fremde Substanz weder in sich aufnimmt, noch aus sich abgiebt, also wenn sie als starrer sich nur als Ganzes ändernder Körper besteht. Die andere Belegung aber besteht (S. 566) aus den betreffenden Ionen des Elektrolyts, und diese können sowohl in ihrer Concentration als in ihrer Zu-

sammensetzung sich im Laufe des Stromganges ändern. Der Vergleich würde also im allgemeinsten Falle nur passen mit einem Condensator, dessen Belegungen keine absoluten Leiter sind, so dass auch ihre Substanz in Frage käme, und deren Substanz durch den Stromgang selbst eine Aenderung erfahren kann und erfährt.

Daraus aber folgt, dass nunmehr der Quotient $\frac{\bar{i}}{qV}$ nicht einen constanten Werth zu haben braucht und man von einer Polarisationscapacität nicht allgemein, sondern immer nur für bestimmte erreichte Polarisationen und unter bestimmten Verhältnissen sprechen kann. Dieses ist von Bedeutung, wenn die Capacität nicht aus der Strommenge ermittelt wird, die zur Herstellung des Polarisationsgrenzwerthes erforderlich ist, sondern nach dem Vorschlage des Herrn F. Kohlrausch [1]) aus Beobachtungen mittelst Wechselströmen.

Ich führe zur Verdeutlichung einige Erfahrungsergebnisse an. An Elektroden, welche Gase occludiren können, sollte die Capacität abhängig sein von der occludirten Gasmenge. Dieses hat Herr Scott [2]) nachgewiesen. Er benutzte $^1/_1$ n-H_2SO_4 als Elektrolyt, eine platinirte Platinspitze als eine, eine grosse platinirte Platte als zweite Elektrode und variirte den Gasgehalt der Spitze dadurch, dass er zugleich mit dem polarisirenden Wechselstrome Gleichstrom mit verschiedener elektromotorischer Kraft durch die Zelle sandte.

Der Gleichstrom erhielt verschiedene elektromotorische Kraft, er polarisirte die Kathode also verschieden stark, wodurch sie sich in verschiedener Weise mit Wasserstoff belud. Er fand so:

Polarisirende Kraft in Volt	Potential der Spitze gegen eine H_2-Elektrode in Volt	Capacität in Mikrofarad
0	— 1,08	16
0,195	— 0,885	15
0,39	— 0,69	24
0,585	— 0,495	28
0,78	— 0,30	98
0,88	— 0,20	184
0,95	— 0,11	232
1,03	— 0,05	192

Die Zahlen der letzten Spalte steigen zugleich mit denen der ersten Spalte, die Capacität wird also durch steigenden Gasgehalt vergrössert.

Auch bei anodischer Polarisation, also steigender Beladung der Spitze mit Sauerstoff, fand sich steigende Capacität, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

[1]) Pogg. Ann. **148**, 443 (1872). — [2]) Wiedem. Ann. **67**, 388 (1899).

Polarisirende Kraft in Volt	Potential der Spitze gegen eine H_2-Elektrode in Volt	Capacität in Mikrofarad
0	— 1,08	1,2
0,195	— 1,275	1,5
0,28	— 1,36	1,5
0,325	— 1,405	1,55
0,39	— 1,47	1,56

Zu gleichen Ergebnissen führten Versuche an Goldelektroden.

Aluminium reihte sich diesen Metallen an, wenn es kathodisch polarisirt wurde. Hier aber handelte es sich nicht um occludirte Gase, sondern um Fortschaffung einer Oxydhaut durch den sich abscheidenden Wasserstoff. Dagegen fiel die Capacität bei steigender anodischer Polarisation. Das steht in Verbindung mit den S. 1021 mitgetheilten Erfahrungen über die Bildung einer isolirenden Schicht an einer solchen Elektrode und sollte sich bei anderen Metallen, die sich unter dem Einflusse des sich abscheidenden Sauerstoffs polarisiren, ebenfalls finden.

Bei Silberelektroden wiederum kommt die Concentration der Metallionen an den Elektroden in Frage. Kathodische Polarisirung von Silber gab fallende Capacität mit steigender polarisirender Kraft, was die folgenden Zahlen erweisen:

Polarisirende Kraft in Volt	Potential der Spitze gegen eine H_2-Elektrode in Volt	Capacität in Mikrofarad
0,39	— 0,69	18,2
0,487	— 0,593	4,96
0,65	— 0,43	4,12
0,78	— 0,30	4,31
0,97	— 0,11	4,11
1,08	0	3,65
1,22	+ 0,14	3,02
1,30	+ 0,22	2,71

Auch bei Blei ist bei kathodischer Polarisation die Concentration der Metallionen entscheidend. Doch waren hier die Versuchsergebnisse nicht entscheidend; die Capacität stieg bald mit wachsender Polarisationskraft, bald fiel sie.

Mit Quecksilberelektroden ist eine sehr grosse Zahl von Versuchen in verschiedenen Quecksilbersalzen ausgeführt worden. Alle jedoch zeigen das gleiche Bild; die Capacität fällt erst mit steigender Polarisation, um dann bei noch weiterer Polarisation wieder zu wachsen. Folgendes diene als Beispiel, den Gang klarzustellen:

Lösung $^1/_{100}$ n-HgJ in $^1/_1$ n-KJ		Lösung $^1/_{100}$ n-HgCNS in $^1/_1$ n-KCNS	
Polarisirende Kraft in Volt	Capacität in Mikrofarad	Polarisirende Kraft in Volt	Capacität in Mikrofarad
0,487	0,598	0,487	0,718
0,513	0,498	0,513	0,601
0,542	0,446	0,542	0,520
0,574	0,422	0,574	0,463
0,609	0,404	0,609	0,421
0,650	0,395	0,650	0,391
0,696	0,405	0,696	0,382
0,750	0,421	0,750	0,386
0,812	0,463	0,812	0,390
0,886	0,535	0,886	0,404
0,975	0,630	0,975	0,426
		1,08	0,513

Hier hat also die Capacität nach Polarisirung zu gewisser Höhe ein Minimum. Herr Scott hat auch den Einfluss des Druckes auf die Capacität untersucht, einen solchen aber mit Sicherheit nicht feststellen können; die Capacität änderte sich bei Druckvermehrung bis zu 800 Atmosphären nur unmerklich.

Die Untersuchungen des Herrn Scott entsprechen Bestimmungen des Herrn Schönherr [1]), der an blankem Platin in Schwefelsäurelösung einen mit der Zeit stark anwachsenden Abfall der Capacität nach frischem Ansetzen der Zelle feststellte; sie ging in einer Versuchsreihe innerhalb einer Stunde fast auf die Hälfte ihres Betrages herunter und wuchs, wenn man die Elektrode polarisirte.

Weitere Untersuchungen des Herrn Max Wien werden später mitgetheilt (S. 1142 ff.).

Aus allen diesen Beobachtungen kann man nur schliessen, dass die Capacität einer Elektrode von sehr vielen Umständen abhängig ist und man nicht erwarten darf, für alle Fälle passende Formeln zu finden.

Herr Warburg [2]) hat auf diese Verhältnisse hingewiesen und sie noch durch Inbetrachtziehung auch der Diffusion erweitert. Es werden umkehrbare Elektroden angenommen, die sich nur als Ganzes ändern können. Ist der Wechselstrom ein Sinusstrom

$$i = a \sin m t, \tag{5}$$

so setzt Herr F. Kohlrausch zu Folge seiner Grundgleichung unter 4)

---

[1]) Ann. d. Phys. 6, 116 (1901). — [2]) Sitzber. d. phys. Ges. zu Berlin 15, 120 (1896); Wiedem. Ann. 67, 493 (1899).

6)
$$\mathfrak{P} = \frac{a}{\mathfrak{E}q}\int_0^t \sin mt\,dt,$$

also

7)
$$\mathfrak{P} = \frac{a}{\mathfrak{E}mq}\sin\left(mt - \frac{\pi}{2}\right).$$

Diese Beziehung würde besagen, dass die Phase der Polarisation gegen die des Stromes um $\frac{\pi}{2}$ verschoben ist. Herr Max Wien[1]) und Herr Orlich[2]) hatten schon gefunden, dass diese Verschiebung geringer ist und zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegt. Sie setzten demgemäss:

8)
$$\mathfrak{P} = \frac{a}{\mathfrak{E}mq}\sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\right],$$

so dass das Maximum der Polarisation früher eintreten würde, als nach der Kohlrausch'schen Formel 7).

Die Elektrode stelle eine grosse ebene Fläche dar, der Strom fliesse in geraden zu ihr senkrechten Linien. Der Vorgang an der Elektrode sei auch umkehrbar, so dass, wie in der Helmholtz'schen Betrachtungsweise, der ganze Vorgang wie in einer Concentrationsänderung des Elektrolyts an ihr bestehend, aufgefasst werden kann.

Wir sehen von der etwaigen Mitwirkung des Lösungsmittels ab. Die Concentration des Elektrolyts an der Elektrode sei c. Der Strom i wird verbraucht einerseits um diese Concentration zu ändern, andererseits um die Ladung unseres Condensators dem neuen Potentialwerth anzupassen. Da der letztere Theil beträgt $Cq\frac{dV}{dt}$, wenn mit C die Capacität der Doppelschicht der Elektrode bezeichnet wird, so haben wir nach dem Faraday'schen Gesetze:

9)
$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\varepsilon e}\left(i - Cq\frac{dV}{dt}\right).$$

Es wird angenommen, dass an der Elektrode ein stationärer Zustand sich herstellt, dann muss die Aenderung der Concentration aus Elektrolyse durch Aenderung aus Diffusion ausgeglichen werden. Hiernach hätten wir, wenn die Richtung der Stromlinien von der Elektrode fort mit z bezeichnet wird und z seinen Ursprung von der Oberfläche der Elektrode nimmt, falls D der Diffusionscoefficient ist:

10_1)
$$Dq\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} + \frac{1}{\varepsilon e}\left(i - Cq\frac{dV}{dt}\right) = 0.$$

Dazu kommt die Diffusionsgleichung:

---

[1]) Wiedem. Ann. 58, 37 (1896). — [2]) Dissertation, Berlin 1896.

11) $$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.$$

Nimmt man als Strom i einen Sinusstrom nach Gleichung 5) an, so findet Herr **Warburg** als Integral der letzten Differentialgleichung, mit dem auch der vorletzten Gleichung genügt werden kann:

12) $$c = c_0 + A e^{-\alpha z} \cos(mt - \alpha z + \varphi).$$

c_0 ist der Werth von c für $z = \infty$, d. h. in hinlänglicher Entfernung von der Elektrode, und α ist gleich:

13) $$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2D}}.$$

Herr **Warburg** setzte zuerst von vornherein:

14) $$\varphi = \frac{\pi}{4}.$$

Später[1]) jedoch liess er diese specielle Annahme als nicht nöthig fallen. Macht man:

15) $$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{z=0},$$

so geht die Gleichung 10_1) über in:

10_2) $$Dq\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{1}{\varepsilon e}\left[\alpha \sin mt - Cq\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{z=0}\right],$$

und wenn man in diese Gleichung die Werthe für $\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0}$ und $\left(\frac{\partial c}{\partial}\right)_{z=0}$ einführt, erhält man:

16) $$\tan g\,\varphi = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\,C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}},$$

17) $$A = -\frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\frac{1}{\sqrt{1 + \left[1 + \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}\right]^2}}$$

$$= -\frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\sin\varphi$$

und wir bekommen an der Elektrode, für $z = 0$:

18) $$c - c_0 = \frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\sin\varphi\,\sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\right].$$

Für nicht zu starke Ströme darf man:

---

[1]) Ann. d. Physik 6, 125 (1901).

19) $$\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} = \frac{V_{s=0} - V_{s=\infty}}{c_{s=0} - c_0} = \frac{\mathfrak{P}}{c_{s=0} - c_0},$$

also

20) $$\mathfrak{P} = (c_{s=0} - c_0)\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}$$

setzen. Damit folgt aus 18):

21) $$\mathfrak{P} = \frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} \sin\varphi \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\right].$$

Diese Formel stimmt der Form nach mit der empirischen auf eine Elektrode bezogenen Formel unter 8) überein, und es ist somit bei $\alpha = a$:

22) $$\mathfrak{C} = \frac{\varepsilon e}{\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}\sqrt{2}} \frac{\frac{1}{\sqrt{\frac{m}{D}}}}{\sin\varphi},$$

eine Gleichung für die Polarisationscapacität.

Wenn nach Herrn F. Kohlrausch φ so klein sein sollte, dass es vernachlässigt werden kann, muss zu Folge 16) die Grösse

$$\frac{1}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\, C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}$$

sehr gross sein gegen 1. Alsdann wird nach 17):

23) $$\sin\varphi = \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\, C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}}$$

und

24) $$\mathfrak{C} = C.$$

Die Polarisationscapacität würde gleich der Capacität der Doppelschicht sein, und zugleich hätte die Polarisationscapacität eine Phasenverschiebung $\frac{\pi}{2}$ gegen den Strom. Soll dagegen Herrn Warburg's Annahme unter 14) mit $\varphi = \frac{\pi}{4}$ stattfinden, so muss $\frac{1}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\, C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}$ umgekehrt sehr klein gegen 1 und $\sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}$ sein. Alsdann wäre:

25) $$\mathfrak{C} = \frac{\varepsilon e}{\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{x=0}} \frac{1}{\sqrt{\frac{m}{D}}}.$$

Die Polarisationscapacität und die Polarisation hätten gegen den Strom nur eine Phasenverschiebung von $\frac{\pi}{4}$.

Beachtet man noch, dass nach den bekannten Gleichungen man setzen kann:

26) $$V = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c}{\gamma},$$

so ist, wenn die Dissociation als von der Concentration unabhängig angesehen werden darf:

27) $$\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{1}{c_0},$$

und nach Herrn Warburg:

28) $$\mathfrak{C} = \frac{\varepsilon^2 e^2}{\overline{R}\vartheta} c_0 \sqrt{\frac{D}{m}} = \varepsilon^2 L c_0 \sqrt{n}.$$

Mit L ist eine Function der Temperatur und der Diffusion, mit n die Schwingungszahl des Stromes bezeichnet. Die Grösse, deren Betrag klein sein soll gegen 1, ist nun:

29) $$\frac{1}{\varepsilon e} \sqrt{\frac{m}{D}} C \left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^2 e^2} \sqrt{\frac{m}{D}} \frac{1}{c_0} C = \frac{C}{\mathfrak{C}},$$

also muss C klein sein gegen $\mathfrak{C}$, d. h. die Warburg'sche Annahme greift Platz, wenn die Capacität der Doppelschicht an der Elektrode klein ist gegen die Polarisationscapacität der Zelle, die F. Kohlrausch'sche dagegen, wenn beide Capacitäten gleich gross sind. So verschieden ist die Deutung. Und im ersten Falle muss sich die Polarisationscapacität umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Schwingungszahl des Stromes finden, im zweiten Falle dagegen constant sein. Gewöhnlich wird gesagt, dass nach 28) das eine oder das andere stattfinde, je nachdem c_0 gross oder klein sei, das hat auch einen Sinn, da wir die Concentration auch in Molekelnzahlen messen können. Bei kleinen Ionenconcentrationen würde also die F. Kohlrausch'sche, bei grossen solchen Concentrationen die Warburg'sche Annahme Platz greifen. Einiges hängt auch von der Diffusion ab; ist diese gering, so sollte man bei allen Concentrationen constante Polarisationscapacität erhalten; ist sie umgekehrt sehr bedeutend, auch umgekehrt bei allen Concentrationen nur variable Polarisationscapacität.

Die so tragisch in ihrer Blüthe hingegangene Fräulein Else Neumann[1]) hat die Warburg'sche Theorie an der Hand von Entwickelungen des Hern F. Kohlrausch[2]) über die Bewegungen in Elektrolyten sehr erweitert und durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen gestützt. Wegen der theoretischen Berechnungen und der Grundlagen für die Messungen sei auf die sehr werthvolle Arbeit verwiesen. Zunächst wird gezeigt, dass bei bestimmter Anfangsconcentra-

[1]) Wiedem. Ann. 67, 500 (1899). — [2]) Ibid. 62, 229 (1897).

tion des Elektrolyts und variabler Schwingungszahl des polarisirenden Stromes zu Folge Gleichung 28) die Grösse $\frac{\mathfrak{C}}{\sqrt{n}}$ sich constant ergiebt und *tang* φ ebenfalls constant und nach Gleichung 14) sich gleich 1 findet.

Die Versuche sind zuerst mit Hg_2SO_4, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und mit Quecksilberelektroden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Es genügt, einige Ergebnisse mitzutheilen.

$\frac{10^6}{m}$	$\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m} \times 10^{13}}{\cos\varphi}$	*tang* φ
1129	359	0,96
1050	357	0,97
885	357	0,95
845	351	1,00
714	355	0,98
639	355	1,01
507	355	0,98

Obwohl die Zahlen in der ersten Spalte auf die Hälfte ihres Betrages herabgehen, sind die Zahlen sowohl der zweiten Spalte als auch die der dritten unter sich fast gleich, ausserdem findet sich im Durchschnitt *tang* $\varphi = 0,979$ statt 1, also nur um 0,021 abweichend. Andere Lösungen des gleichen Elektrolyts mit anderen Concentrationen führten zu gleichen Ergebnissen. Es musste nun $\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m}}{c_0}$ ebenfalls constant sein. Folgende Zusammenstellung zeigt, dass auch diese Bedingung oft erfüllt ist.

Specifisches Gewicht der Lösung	Gramm Sulfat im Liter c'	$\mathfrak{C}\sqrt{m} \times 10^{13}$	$\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m}}{c'} \times$ *Const.*
1,105	0,441	178	404
1,05	0,289	120	418
—	0,233	95,6	419
1,03	0,159	67,2	420
1,01	0,056	34,2	613

c' ist der Concentration des Elektrolyts, c_0, proportional gesetzt. Die vier ersten Zahlen der letzten Spalte stimmen mit einander gut überein, die letzte Zahl weicht freilich von ihnen ab.

Entsprechende Versuche wurden mit Silberelektroden angestellt und mit Silbernitrat in verdünnter Salpetersäure. Hier fanden sich

grössere Abweichungen von den Warburg'schen Annahmen. In welchem Sinne sie verliefen, zeigt folgende Zusammenstellung für eine der Versuchsreihen:

$\frac{10^6}{m}$	$\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m}}{\cos\varphi} \times 10^{12}$	$tang\ \varphi$
2348	133	0,953
1406	128	0,918
1073	129	0,914
589	125	0,863
452	119	0,849

In den beiden letzten Spalten fallen die Zahlen systematisch. Und dieses zeigt sich auch in allen anderen Versuchsreihen. Demnach wächst die Polarisationscapacität langsamer als die Quadratwurzel der Schwingungszahl des polarisirenden Stromes, und die Phasenverschiebung der Polarisation gegen den Strom nimmt mit fallender Schwingungszahl von $\frac{\pi}{4}$ gegen $\frac{\pi}{2}$ zu. Es nähern sich also die Verhältnisse den von Herrn F. Kohlrausch angenommenen, je geringer die Wechselzahl des polarisirenden Stromes ist.

Fräulein Neumann hat die Formel 28) auch benutzt, um für dieses Elektrolyt $\mathfrak{C}$ zu berechnen und die erhaltene Zahl mit den mittleren Ergebnissen der Versuche zu vergleichen. Sie findet aus der Berechnung $\mathfrak{C} = 492 \times 10^{-10}$ in absoluten Einheiten, während drei Versuchsreihen im Durchschnitt 507×10^{-10} ergaben, mit der berechneten Zahl auffallend genau übereinstimmend.

Die beschriebenen Versuche waren mit schwachen Strömen ausgeführt. Bei anderen Versuchen wurden stärkere Ströme angewendet. Die Theorie erleidet eine gewisse Modification, weil dann die Gleichung 21) nicht mehr zutrifft. Diese Modification ist schon von Herrn Warburg angegeben. Sie betrifft die Umrechnung von c auf $\mathfrak{P}$. Man muss von der strengeren Formel:

$$\mathfrak{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c}{\gamma}$$

ausgehen, welche

$$c = \gamma e^{\frac{\mathfrak{P}\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}}$$

ergiebt. Diese Grösse wird in die Gleichung 18) eingeführt. Reihenentwickelungen gestatten dann auch hier explicite Formeln zu gewinnen. In der Warburg'schen Anschauung und unter gewissen Versuchsbedingungen finden sich die früheren Formeln wieder, nur in etwas verwickelterer Abhängigkeit von den entscheidenden Versuchsgrössen. Auch hier entsprach die Theorie der Erfahrung.

Von anderen Untersuchungen erwähne ich die des Herrn F. Krüger[1]) an Quecksilberelektroden mit Quecksilbersulfat, aufgelöst in Schwefelsäurelösung. Sie geben eigentlich das gleiche, wie die Untersuchungen des Fräulein Else Neumann. Doch beziehen sie sich auf die Capacität unpolarisirter Elektroden wie polarisirter, da ja die Elektroden unter allen Umständen wie Condensatoren sich verhalten.

Durchmesser der Hg-Elektrode 2,5 mm				Durchmesser der Hg-Elektrode 4,5 mm			
unpolarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,651 Volt		kathodisch polarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,448 Volt		unpolarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,651 Volt		kathodisch polarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,448 Volt	
n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$	n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$	n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$	n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$
500	416	—	—	500	986	—	—
200	434	250	351	250	1106	250	349
125	440	125	259	125	1240	125	275
62,5	466	62,5	184	62,5	1280	62,5	218

Man sieht, bei unpolarisirter Elektrode steigt die Grösse $\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$ mit fallender Schwingungszahl des Stromes, bei polarisirter fällt sie, jedoch ist Steigen und Fallen nach Herrn F. Krüger nicht als erheblich anzusehen. Für $\tan\varphi$ erhielt der Genannte im ersten Beispiel mit unpolarisirten Elektroden:

n	500	250	125	62,5
$\tan\varphi$ . .	1,212	1,185	1,185	1,206

also constante Werthe, und es war hier die Phasenverschiebung des Potentials gegen den Strom sogar geringer als $\frac{\pi}{4}$. In einem anderen Falle fand sich bei kathodisch polarisirter Elektrode mit + 0,469 Volt Potential gegen eine H_2-Elektrode und bei einem Durchmesser der Elektrode von 1,15 mm:

n	250	125	62,5
$\tan\varphi$ . .	0,1305	0,1322	0,1296

Auch hier also Constanz des Werthes, aber die Phasenverschiebung des Polarisationsmaximums erheblich grösser als $\frac{\pi}{4}$ und nahezu gleich dem F. Kohlrausch'schen Werth $\frac{\pi}{2}$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 1 (1903).

Weitere Untersuchungen des Genannten betrafen die Verhältnisse, ebenfalls an Quecksilberelektroden, in $\frac{1}{100}$ n HgCNS gelöst in $\frac{1}{1}$ n KCNS, ferner von $\frac{1}{100}$ n HgJ_2 gelöst in $\frac{1}{1}$ n KJ, $\frac{1}{100}$ HgS gelöst in $\frac{1}{1}$ n K_2S. Auch hier fand sich die Grösse $\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$ steigend mit fallender Schwingungszahl des Stromes, wenn die Elektrode unpolarisirt war und fallend, wenn sie kathodisch polarisirt wurde. Von dieser Regel findet sich unter 100 Versuchen nur eine einzige Ausnahme. Wegen der Erweiterung der Theorie behufs Berücksichtigung auch der Dissociation muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Endlich seien noch erwähnt die Ergebnisse, zu denen Herr Max Wien[1]) gelangt ist. Er theilt alle Flüssigkeitszellen in drei Gruppen ein. Zellen nach Art einer Zelle mit verdünnter Schwefelsäure und mit Platinelektroden, sie haben geringe Capacität und kleine Phasenverschiebung $\left(\text{für sie läge also } \varphi \text{ in der Nähe von } \frac{\pi}{2}\right)$. Zellen mit Elektroden vom Metall des Salzes oder mit sonst unpolarisirbaren Elektroden (also mit Elektroden erster und zweiter Art nach Nernst), die Polarisationscapacität ist gross, die Phasendifferenz beträgt fast $\frac{\pi}{4}$ $\left(\text{also auch } \varphi = \frac{\pi}{4}\right)$. Zellen mit platinirten oder polarisirten Elektroden, sie zeigen hohe Phasendifferenz und von der Schwingungszahl des Stromes stark abhängige Polarisationscapacität. Auf Zellen besonders der zweiten Art bezöge sich Herrn Warburg's Theorie. Ganz wird sich wohl diese Eintheilung nicht aufrecht erhalten lassen. Die Ergebnisse, zu denen Herr F. Krüger gelangt ist, widersprechen ihr zum Theil.

Als Elektrolyt diente Schwefelsäure bester Leitfähigkeit, als Elektrode Palladium, wegen seiner grossen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff. Um die Abhängigkeit vom gewöhnlich occludirten Wasserstoff zu ermitteln, wurden Versuche mit blanken Palladiumelektroden im unbehandelten Zustande und nach Ausglühen gemacht. Es ergab sich:

n	$\mathfrak{C}$	φ
Elektroden nicht behandelt		
256	16,5	4° 10′
1024	14,9	3° 30′
Elektroden ausgeglüht		
256	33,6	3° 30′
1024	30,0	3° 10′

[1]) Ann. d. Phys. 8, 372 (1902).

nach 15 Stunden

n	$\mathfrak{C}$	φ
256	13,2	3° 10′
1024	12,2	2° 50′
Elektroden wieder ausgeglüht		
256	10,7	5° 30′
1024	10,1	4°,30′
nach 2 Stunden		
256	9,5	4° 20′

Das Ausglühen hatte also hier zunächst eine starke Steigerung der Capacität zur Folge. Sie wird darauf zurückgeführt, dass der Wasserstoff der Bunsenflamme, die zum Ausglühen benutzt wurde, in das Palladium drang und dass ausserdem das Palladium durch eintretende Risse eine Oberflächenvermehrung erfuhr. Die Steigerung ging nachher zurück und liess sich nicht wieder herstellen. Die Schwingungszahl des Stromes übte hier keinen besonderen Einfluss, da die Zahlen nur wenig fallen, wenn diese Schwingungszahl auf das Vierfache steigt.

Nun wurde die Palladiumelektrode, dadurch, dass sie als Kathode bei elektrolytischer Wasserzersetzung diente, mit Wasserstoff gesättigt. Es ergab sich:

Vor der Sättigung mit H_2; geglüht und ausgekocht

n	$\mathfrak{C}$	φ
256	22,9	4° 50′
nochmals geglüht und ausgekocht		
256	21,9	5° 20′.
Mit H_2 gesättigt		
256	86,8	10° 10′
ausgekocht		
256	89,8	6° 20′.

Die Sättigung mit H_2 hat also die Capacität sehr erhöht; und diese Erhöhung konnte durch späteres Auskochen zur Entfernung des H_2 nicht wieder rückgängig gemacht werden. Die Sättigung hat auch die Phasenverschiebung erhöht, diese aber wurde durch die nachträgliche Auskochung wieder stark verringert. Eine zweite Versuchsreihe ergab:

Vor der Sättigung mit H_2 und nach Ausglühen

n	$\mathfrak{C}$	φ
256	274	4° 0′
Mit H_2 gesättigt		
1024	1330	9° 50′
256	1520	8° 50′
64	1580	11° 40′
Elektrisch ausgeglüht		
256	286	4° 0′

Die Capacität ist durch die Sättigung mit H_2 wieder stark gestiegen, nach dem elektrischen Ausglühen aber, wodurch allein H_2 ausgetrieben

werden konnte, wieder gefallen. Ausserdem steigt sie zwar mit abnehmender Schwingungszahl, aber nur um 16 Proc., während sie theoretisch den vierfachen Betrag hätte erreichen sollen. Die Grösse φ hat ebenfalls nach Sättigung mit H_2 zugenommen und nach Ausglühen den früheren Werth wieder erreicht. Auch sie steigt mit abnehmender Schwingungszahl.

Aehnliche Versuche wurden mit platinirten Platinelektroden ausgeführt. Es fand sich:

n	$\mathfrak{C}$	φ
Unmittelbar nach Einsetzen der Elektroden		
64	468 000	50° 10′
½ Stunde später		
64	39 100	28° 40′
256	24 300	22° 40′
Nach Auswaschen und Auskochen		
64	34 500	29° 30′
256	21 600	26° 20′
4 Stunden später		
64	21 500	30° 20′
Mit H_2 gesättigt		
64	366 000	30° 30′

Sodann mit Palladiumelektroden, die mit Palladiumschwarz überzogen waren. Das Schwarz wurde stufenweise vermehrt:

n	$\mathfrak{C}$	φ
Nach 30 Secunden		
1024	8 070	29° 20′
256	12 600	21° 10′
64	15 700	17° 10′
Nach 90 Secunden		
256	33 400	23° 40′
64	46 400	19° 0′
Nach 3,5 Minuten		
256	58 700	29° 0′
64	93 400	32° 40′
Nach 8,5 Minuten		
256	71 600	38° 30′
64	142 000	38° 20′

In allen Reihen steigt die Capacität mit fallender Schwingungszahl und mehr der Theorie entsprechend wie in den früheren Versuchen, ja bei der letzten Reihe sogar genau in dem Maasse wie die Theorie es verlangt. Im Uebrigen hängt sie sehr stark von dem Grade der Schwingung ab.

Zuletzt sei noch eine Reihe dargestellt, die sich über mehrere Tage erstreckte. Die Elektroden waren vorher mit Palladiumschwarz überzogen, so dass sie gut mit H_2 gesättigt waren.

n	$\mathfrak{C}$	φ
1 Stunde nach Ansetzen der Zelle		
1024	37 500	56° 0′
256	108 000	77° 0′
64	437 000	84° 0′
6 Stunden später		
1024	13 500	41° 0′
256	40 500	69° 0′
64	151 000	82° 20′
Nach weiteren 24 Stunden		
1024	6 860	32° 30′
256	16 300	58° 10′
64	52 500	78° 20′
Nach weiteren 2 Tagen		
1024	6 630	15° 40′
256	11 700	27° 20′
64	24 100	48° 30′
Nach Auskochen und Austrocknen		
1024	6 830	14° 50′
256	11 400	17° 10′
64	14 300	13° 0′

Der Zustand der Elektrode strebt einer Constanz zu unter steter Verringerung der Capacität und des Werthes φ. Letzteres bedeutet, dass die Phasenverschiebung der Polarisirung gegen den Strom sich mehr und mehr von $\frac{\pi}{2}$ entfernt. Ausserdem zeigt sich, dass die Capacität hier vielfach erheblich rascher wächst, als die Quadratwurzel der Schwingungszahl abnimmt.

Nach alledem wird man kaum sagen können, dass die Theorie den so verwickelten Erscheinungen quantitativ in allen Fällen zu folgen vermag. Qualitativ scheint sie immer gute Dienste zu leisten[1]).

e) Polarisationsstrom, Depolarisation, Reststrom.

Schliesst man eine polarisirte Zelle, so fliesst durch den Draht und die Zelle ein Strom, der den durch die Polarisation herbeigeführten Zustand allmählich aufhebt und die Zelle in den Zustand versetzt, in dem sie sich vor der Polarisation befand. Dieser Strom ist der Polarisationsstrom und er läuft dem Polarisirungsstrom entgegengerichtet. Er depolarisirt die Zelle wie der Polarisationsstrom sie polarisirt hat. Ueber diesen Polarisationsstrom ist an sich nichts weiter zu bemerken, denn die polarisirte Zelle ist ein galvanisches Element wie jedes andere Element. Sie wird im Gegensatz zu den Elementen, die von vorherein mit elektromotorischer Kraft versehen sind und die man Primär-

[1]) Vergl. noch eine Arbeit von Albert Löb in Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 79 (1906); ferner eine solche von Gurdry, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 177 (1905).

elemente nennt, als Secundärelement bezeichnet. Die sogenannten Accumulatoren gehören dazu. Die Gesetze für ihre Wirksamkeit sind die gleichen wie die für Primärelemente. Sie richten sich also ganz nach der Art der Polarisation und wir haben unter ihnen dieselben Gattungen wie unter den Primärelementen. Indessen können diese Secundärelemente auch wie Condensatoren behandelt werden, die sich entladen, und Herr F. Krüger[1]) hat nachgewiesen, daß theoretisch und experimentell auch alle Entladungen bei ihnen so vorgehen können, wie es bei Condensatoren beispielsweise auch oscillatorisch zu geschehen pflegt. Diese Untersuchung ist von grossem Interesse, fällt aber schon ausser der Aufgabe dieses Werkes.

Allmähliche Entladung, Depolarisation kann auch bei offener Zelle vor sich gehen. Besteht die Polarisation in einer Beladung der Elektroden mit Gasen, so bedarf es eines gewissen Druckes, diese Gase in die Elektroden hineinzuzwingen, welchen eben die polarisirende Kraft leistet, die Gase wirken mit Gegendruck und wenn die Kraft aufgehört hat, treibt der Gegendruck die Gase zurück in die Lösung, in der sie absorbirt werden.

Wir haben also hier eine Depolarisation durch Diffusion der Gase aus der Elektrode in die Lösung hinein und es hängen die Gesetze dieser Depolarisation von denen der Diffusion ab.

Eingehend sind diese Verhältnisse von Herrn K. R. Klein[2]) studirt. Die Elektroden waren Platin oder Quecksilber und sie wurden immer als grosse und als kleine Elektrode zusammengestellt, um nur die Polarisation der letzteren zu berücksichtigen zu brauchen. Polarisirt wurde mit etwa 0,2 Volt, so dass die Polarisation als ebenso gross angesehen werden konnte. Die Depolarisation wurde ermittelt, wenn sie 0,1 Volt betrug, die Polarisation also von 0,2 auf 0,1 Volt gesunken war. Sie hing nun von sehr vielen Umständen ab.

Sie trat in vielen Fällen um so langsamer ein, je länger polarisirt worden war. In anderen Fällen jedoch war sie wenigstens bei nicht zu kurzer Dauer der Polarisirung unabhängig von dieser Dauer. Ersteres fand statt mit Lösungen von H_2SO_4, $NaNO_3$, $NaCl$, $NaC_2H_3O_2$, $MgSO_4$ u. a.; die Geschwindigkeit der Depolarisation ging auf die Hälfte bis ein Viertel herab, wenn statt 10 Secunden 60 Secunden hindurch polarisirt war. Letzteres trat ein bei Lösungen von Na_2CO_3, $NaHO$, $NaBr$ und NaJ. Bei ihnen fand auch die Depolarisation sehr rasch statt, schon nach 0,7 bis 1 Secunde war sie erfolgt, während in den ersteren Elektrolyten die Depolarisationsdauer zwischen 3 und 16 Secunden betrug, bei einer Polarisationsdauer von 10 Secunden und

[1]) Ann. d. Phys. 21, 701 (1906). — [2]) Wiedem. Ann. 62, 259 (1897).



zwischen 13 und 37 Secunden bei einer solchen von 60 Secunden. Indessen gingen diese Zeiten nicht proportional, in NaCl war die Depolarisationsdauer 3,1 und 12,7 Secunden, in $Mg(NO_3)_2$ fand sie sich zu 5,5 und 8,5 Secunden. In dieser Abhängigheit von der Polarisationsdauer spricht sich die Abhängigkeit von der erreichten Ladung aus.

Erheblich ist die Einwirkung einer Erwärmung auf die Depolarisationsdauer, letztere nimmt rasch ab mit steigender Temperatur.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung für Platinelektroden, welche sowohl den Einfluss der Polarisationsdauer als auch den der Temperatur klarstellt und ausserdem den Unterschied zwischen kathodischer und anodischer Depolarisation darthut:

Elektrolyt 0,05 n	Oberfläche der Elektroden in qmm		Polarisationsdauer							
			10 Secunden				60 Secunden			
			Depolarisationsdauer t in Secunden							
	Grosse Elektrode	Kleine Elektrode	Kathodisch		Anodisch		Kathodisch		Anodisch	
			τ^0 C.	t	τ^0 C.	t	τ^0 C.	t	τ^0 C.	t
			0,5	23,0	1,0	90,1	1,0	33,9	2,3	159,0
H_2SO_4 . . .	3025	12,8	21,0	14,3	17,0	42,3	18,4	17,4	17,0	120,7
			41,0	4,9	42,5	8,9	41,0	7,4	41,0	19,6
			2,8	48,2	0,0	175,5	4,0	79,0	0,0	334,2
Na_2SO_4 . .	3308	17,4	14,0	26,3	18,0	116,1	14,5	38,6	19,3	274,7
			42,5	9,3	46,0	22,9	38,5	17,8	42,5	27,0
			9,3	39,3	8,5	167,2	9,8	48,9	8,5	260,4
$NaNO_3$ . .	3308	16,5	19,2	28,0	18,9	61,3	17,5	40,9	19,5	197,3
			36,0	23,1	35,0	39,0	40,0	36,4	34,7	55,7
			8,0	4,4	8,3	86,0	9,0	4,9	8,5	146,6
Na_2CO_3 . .	3306	13,2	16,5	2,0	17,3	33,4	16,5	2,8	18,0	48,3
			38,2	0,8	37,3	11,2	—	—	41,0	17,5
			8,5	1,1	8,5	128,4	8,6	11,3	8,5	206,3
NaHO . . .	3306	18,6	16,5	0,8	17,6	66,2	16,5	8,1	18,8	111,6
			38,2	0,8	37,3	20,8	43,5	5,1	44,0	27,4
			0,5	49,3	3,0	182,6	2,0	100,2	1,0	285,3
HCl	3306	15,9	14,5	36,2	16,5	106,9	16,8	78,5	16,9	226,0
			38,0	13,1	38,0	25,5	41,0	25,0	36,0	40,7
			10,0	50,8	8,8	395,1	9,5	85,0	8,5	840,4
NaCl . . .	3025	9,2	18,7	31,3	20,0	182,0	17,3	63,9	19,4	460,5
			40,0	18,6	42,0	48,8	41,8	26,3	48,0	65,0
			10,0	68,4	8,8	171,7	9,0	161,0	8,5	256,9
NaBr . . .	3306	11,4	18,9	38,3	19,0	154,0	17,3	94,6	19,0	229,0
			43,2	28,0	48,0	113,4	45,0	43,0	38,0	169,5
			0,5	71,0	—	—	0,2	168,0	—	—
NaJ	2541	13,8	19,3	62,0	—	—	20,9	112,0	—	—
			50,0	40,0	—	—	52,0	96,0	—	—

Es ist von besonderem Interesse, zu sehen, um wie viel langsamer die anodische Depolarisation verläuft als die kathodische; namentlich in niedrigen Temperaturen bleibt sie sehr stark hinter dieser zurück. Doch sind die Verhältnisse nach den Elektrolyten sehr verschieden; von zwei Elektrolyten, wie HCl und NaCl, mit fast gleich rascher kathodischer Depolarisation hat das letztere nach einer Polarisirung von 10 Secunden Dauer eine nur halb so schnelle anodische Depolarisation und bei einer Polarisirungsdauer von 60 Secunden durchschnittlich eine nur ein Drittel so grosse. Ebenso ist das Verhältniss zwischen NaBr und NaCl. Auch wächst die anodische Depolarisationsdauer nicht zugleich mit der kathodischen, wie das Beispiel von $NaNO_3$ und NaBr zeigt. Mit steigender Temperatur scheinen sich anodische und kathodische Depolarisation erheblich zu nähern, doch ebenfalls nach den Elektrolyten in verschiedenem Maasse. Ueberhaupt sind festere Zahlenverhältnisse kaum zu construiren; so hat NaBr langsamere kathodische Depolarisation als HCl, dagegen raschere anodische u. s. f.

Den Einfluss der Temperatur auf die Depolarisation hat auch Herr Abegg[1]) festgestellt. An Platinelektroden in mit Alkohol versetzter Schwefelsäurelösung fand er bei einer Polarisation von 0,9 Volt nach vier Minuten unter 15,5° C. eine Depolarisation von 0,2 Volt, unter — 87° C. eine solche von nur 0,03 Volt. Das entspricht den obigen Verhältnissen. Herr Abegg zieht den interessanten Schluss, dass es möglich sei, „sich in den Elektrolyt- oder Polarisationscondensatoren bei tiefen Temperaturen nahezu ideale Condensatoren für geringe Spannungen von enormer Capacität zu verschaffen“. In der That ist ja die freiwillige Depolarisation praktisch bei den Sammelbatterien von der allergrössten Bedeutung und es bestehen hierüber ausserordentlich viele Untersuchungen, die jedoch nicht hierher gehören.

Herr Klein hat auch eine Theorie des Depolarisationsvorganges gegeben, auf die mit einigen Worten einzugehen ist. Er nimmt den Fall einer Elektrode, auf deren Oberfläche durch Polarisation das Metall eines Salzes abgeschieden wird. Ist u die Dichtigkeit des Metallsalzes an der kleinen, u_0 die an der grossen (unveränderlich gedachten) Elektrode, so haben wir nach der Theorie der Concentrationselemente ohne Ueberführung, bei hinlänglich gleicher Dissociation an beiden Elektroden

$$\mathfrak{P} = C \log \frac{u_0}{u}. \tag{1}$$

Der Gang von u mit der Zeit ist freilich nicht bekannt, die einfachste Annahme wäre die der Proportionalität mit der Concentrationsdifferenz. Also wird gesetzt

[1]) Wiedem. Ann. 62, 249 (1897).



2) $$\frac{du}{dt} = \alpha (u_0 - u),$$

woraus folgen würde

3) $$u = u_0 - (u_0 - u_1) e^{-\alpha t},$$

u_1 ist der Wert von u an der kleinen Elektrode zu Beginn der Depolarisation.

Nach Gleichung 1) haben wir hiernach

4) $$\mathfrak{P} = C \log \frac{u_0}{u_0 - (u_0 - u_1) e^{-\alpha t}} = - C \log \left[1 - \left(1 - \frac{u_1}{u_0}\right) e^{-\alpha t}\right].$$

Ist E_0 die polarisirende Kraft, die in allen Beispielen unterhalb der Abscheidungsspannung lag, so gilt die Beziehung

5) $$E_0 = - C \log \frac{u_1}{u_0}.$$

Also

6) $$\mathfrak{P} = E_0 \frac{\log (1 - b e^{-\alpha t})}{\log (1 - b)},$$

woselbst

7) $$b = 1 - e^{-\frac{E_0}{C}}.$$

gesetzt ist. Die Grössen b und α sind als unbekannte Constanten behandelt und aus den Beobachtungen selbst ermittelt. Die Formel 6) passt sich den Beobachtungen gut an, wie folgende Zusammenstellung lehrt. Die Polarisationsdauer betrug 10 Secunden, die Lösungen waren 0,05 normalig.

Pt-Elektrode in Na_2SO_4.

Kathodisch, Temperatur 14° C. $b = 0{,}999\,40$, $\alpha = 0{,}000\,968\,1$			Anodisch, Temperatur 18° C. $b = 0{,}999\,83$, $\alpha = 0{,}000\,117\,64$		
t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt		t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	0,202	0,202	0	0,202	0,202
1*	0,176*	0,176	3*	0,176*	0,176
4	0,158	0,158	9	0,158	0,156
7,5	0,139	0,132	25	0,139	0,134
12	0,121	0,120	58	0,121	0,116
25*	0,101*	0,101	110*	0,101*	0,101
42	0,088	0,087	192	0,088	0,088

Die mit dem Asterisk bezeichneten Beobachtungen dienten zur Berechnung der Constanten. Wegen der Anwendung derartiger Beobachtungen auf die Berechnung der Dielektricitätsconstante der Flüssig-

Hg-Elektrode in $NaNO_3$.

Kathodisch, Temperatur 21,3° C. $b = 0,997\,75$, $\alpha = 0,003\,408$			Anodisch, Temperatur 20,5° C. $b = 0,999\,48$, $\alpha = 0,001\,186$		
t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt		t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	0,202	0,202	0	0,202	0,202
1	0,176	0,176	1	0,176	0,170
2*	0,156*	0,156	2*	0,156*	0,156
4	0,136	0,137	4,5	0,136	0,137
7,3	0,120	0,120	9	0,120	0,120
13,5	0,101	0,101	20	0,101	0,100
24	0,084	0,083	40	0,084	0,084
41*	0,067*	0,067	71*	0,067*	0,067
70	0,054	0,051	130	0,054	0,052
110	0,039	0,038	214	0,039	0,040

keiten bei verschiedenen Temperaturen sei auf die S. 1148 angeführte Arbeit des Herrn Abegg verwiesen.

Die freiwillige Depolarisation bewirkt, daß man zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Polarisation eines Zusatzstromes bedarf, der also bei der Ladung einer Secundärbatterie als Stromverlust auftritt. Man nennt diesen Zusatzstrom den Reststrom, er bleibt auch übrig, wenn man eine Zelle unterhalb der Zersetzungspannung hält, so daß der polarisirende Strom nicht hindurch kann. In welcher Weise die Depolarisation bewirkt wird, ist für das Wesentliche nicht von Belang. Elektrolysirt man Wasser, so daß die Elektroden sich mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen, so diffundiren diese Gase zurück in das Elektrolyt gegen einander und sie können auch an einer Elektrode, wenn diese katalytisch wirkt, wieder zu Wasser vereinigt werden. In diesem Falle wird der Reststrom durch Diffusion erhalten. Befindet sich ferner in einem Bleiaccumulator ein Eisensalz, so wird es an der Kathode zu Ferrosalz (z. B. zu $FeCl_2$) reducirt, diffundirt zur Anode, wird dort zu Ferrisalz (z. B. $FeCl_3$) oxydirt, diffundirt zurück zur Kathode, um dort wieder reducirt zu werden u. s. f. Hier ergiebt sich der Reststrom aus Diffusion und chemischen Umwandlungen eines Depolarisators.

Die erste Grundlage zu einer Theorie des Reststromes hat Herr Nernst gegeben. Von Jahn [1]) rührt eine allgemeine Auseinandersetzung darüber her. Es sei eine Lösung von Kaliumnitrat, KNO_3, gegeben, welche als Depolarisator etwas Silbernitrat enthält, die Elek-

[1]) Grundriss der Elektrochemie, S. 417 (1905). Vorher in Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 366 (1898), mitgetheilt von Herrn Ernst Salomon.



troden mögen aus Silber bestehen. Dann kommen die Ionen K und NO_3 aus schon mehrmals hervorgehobenen Gründen nicht in Betracht, und der Strom wird allein durch die Umladung und Abscheidung der Silberionen an der Kathode und die Auflösung von Silberionen an der Anode unterhalten. Dadurch entsteht eine fortschreitende Verarmung der Lösung an Silbersalz an der Kathode und eine Anreicherung an der Anode; die Zelle wird zum Concentrationselement, und es wird bei schwacher Aussenkraft die Potentialdifferenz dieses Elements entgegengerichtet gleich der polarisirenden Aussenkraft sein. Durch das Concentrationsgefälle entsteht aber eine Diffusion des Silbersalzes von der Anode zur Kathode, die also die Polarisation aufzuheben strebt, und es muss ein stationärer Zustand eintreten, wenn an der Kathode in bestimmter Zeit gerade so viel Silber entladen und abgeschieden wird, als von der Anode her mit dem Silbersalz hinzudiffundirt. Dadurch ist also ein Strom bestimmt, eben der Reststrom.

Nach früheren Darlegungen (S. 1025) haben wir für die Anzahl der durch einen Querschnitt q des Elektrolyts in Richtung x des Stromes in der Zeiteinheit gehenden Silberionen

$$8)\qquad N_{\mathrm{Ag}} = -q\left(\overline{R}\vartheta \frac{\partial c_{\mathrm{Ag}}}{\partial x} + \varepsilon e c_{\mathrm{Ag}} \frac{\partial V}{\partial x}\right) l'_{\mathrm{Ag}},$$

und entsprechend, da die Kalium- und Nitrationen wie ruhend angesehen werden dürfen:

$$9)\qquad 0 = -q\left(\overline{R}\vartheta \frac{\partial c_K}{\partial x} + \varepsilon e c_K \frac{\partial V}{\partial x}\right) l'_K,$$

$$10)\qquad 0 = -q\left(\overline{R}\vartheta \frac{\partial c_{\mathrm{NO_3}}}{\partial x} - \varepsilon e c_{\mathrm{NO_3}} \frac{\partial V}{\partial x}\right) l'_{\mathrm{NO_3}}.$$

Zugleich ist

$$11)\qquad c_{\mathrm{Ag}} + c_K = c_{\mathrm{NO_3}} = c.$$

Hiernach geben die drei Gleichungen addirt

$$12)\qquad \frac{N_{\mathrm{Ag}}}{q\, l'_{\mathrm{Ag}}} = 2\overline{R}\vartheta \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Im stationären Zustande ist N_{Ag} proportional der Stärke des Reststromes i_R. Setzen wir also

$$13)\qquad \frac{n}{\overline{R}\vartheta q\, l'_{\mathrm{Ag}}} = +\alpha,$$

woselbst n die Zahl der von der Stromeinheit in der Zeiteinheit gelösten Zahl Silbermolekeln ist, so haben wir

$$13')\qquad N_{\mathrm{Ag}} = -\alpha i_R,$$

und es wird zu Folge Gleichung 8) und 12)

$$14)\qquad \alpha i_R = \frac{\partial c_{\mathrm{Ag}}}{\partial x} + \frac{\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta} c_{\mathrm{Ag}} \frac{\partial V}{\partial x},$$

$$15)\qquad \alpha i_R = 2\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Die Richtung x geht von der Anode aus. Wir setzen dort $c = c'$, und erhalten aus 15)

16) $$c - c' = \frac{\alpha\, i_R}{2}\, x.$$

Weiter addiren wir die beiden Gleichungen 8) und 9) und ziehen die Gleichung 10) ab. Wegen Gleichung 11) folgt dann

17) $$\frac{N_{\mathrm{Ag}}}{q\, l_{\mathrm{Ag}}} = 2\, \varepsilon\, e\, c\, \frac{\partial V}{\partial x},$$

oder nach Gleichung 13)

18) $$\alpha\, i_R = \frac{2\, \varepsilon\, e}{\bar{R}\, \vartheta}\, c\, \frac{\partial V}{\partial x},$$

und nach Gleichung 16)

19) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\bar{R}\, \vartheta}{2\, \varepsilon\, e}\, \frac{\alpha\, i_R}{c' + \frac{\alpha\, i_R}{2}\, x} = \frac{\bar{R}\, \vartheta}{\varepsilon\, e}\, \frac{1}{x + \frac{2\, c'}{\alpha\, i_R}}.$$

Diesen Werth setzen wir in die Gleichung 14) ein und erhalten zur Bestimmung von c_{Ag} die Formel

20) $$\alpha\, i_R = \frac{\partial c_{\mathrm{Ag}}}{\partial x} + c_{Ag}\, \frac{1}{x + \frac{2\, c'}{\alpha\, i_R}}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist[1])

21) $$c_{\mathrm{Ag}} = C\, \frac{1}{x + \frac{2\, c'}{\alpha\, i_R}} + \frac{1}{2}\, \alpha\, i_R \left(x + \frac{2\, c'}{\alpha\, i_R}\right),$$

C giebt die Integrationsconstante. Bedeutet λ den Abstand der beiden Elektroden, $\dot{c}_{\mathrm{Ag}}$ die Concentration der Silberionen an der Kathode, c'_{Ag} die an der Anode, so haben wir

22) $$c'_{\mathrm{Ag}} = \frac{C}{\frac{2\, c'}{\alpha\, i_R}} + c',$$

23) $$\dot{c}_{\mathrm{Ag}} = \frac{C}{\lambda + \frac{2\, c'}{\alpha\, i_R}} + c' + \frac{\alpha\, i_R}{2}\, \lambda.$$

Hieraus folgt als Gleichung für i_R

24) $$c'_{Ag} - c' = \left(\dot{c}_{\mathrm{Ag}} - c' - \frac{\lambda\, \alpha\, i_R}{2}\right)\left(1 + \frac{\lambda\, \alpha\, i_R}{2\, c'}\right),$$

---

[1]) Jahn hat ein anderes Integral, das aber der Differentialgleichung nicht genügt. In Folge dessen unterscheiden sich auch die weiteren Formeln von den hier oben und später mitgetheilten.

und mit

25) $$\frac{c'_{Ag}}{c'} = \gamma', \quad \frac{\dot{c}_{Ag}}{c'} = \dot{\gamma},$$

26) $$\frac{\lambda \alpha i_B}{2 c'} = \xi$$

wird

27) $$\gamma' - 1 = (\dot{\gamma} - 1 - \xi)(1 + \xi),$$

als Gleichung für $1 + \xi$. Aus dieser folgt

28) $$1 + \xi = \frac{\dot{\gamma}}{2} \pm \sqrt{1 - \gamma' + \frac{\dot{\gamma}^2}{4}}.$$

Da die Grössen γ kleine Zahlen bedeuten, kann nur das positive Zeichen in Frage kommen. Lässt man auch Quadrate dieser Zahlen fort, so folgt

29) $$\xi = \frac{\dot{\gamma} - \gamma'}{2},$$

also für die Stärke des Reststromes[1])

30) $$i_B = \frac{1}{\alpha \lambda}(\dot{c}_{Ag} - c'_{Ag}).$$

Um noch die nicht bekannten Grössen $\dot{c}_{Ag}$ und c'_{Ag} zu eliminiren, leitet Jahn noch zwei weitere Formeln ab. Er bemerkt, dass die Gesammtconcentration der Silberionen in der Lösung eine Aenderung nicht erfährt, indem die sich an der Kathode abscheidenden Ionen durch an der Anode sich auflösende ersetzt werden. Nennen wir diese Gesammtconcentration $c_{Ag}^{(0)}$, so haben wir also

31) $$\frac{1}{\lambda}\int_0^\lambda c_{Ag}\, dx = c_{Ag}^{(0)}.$$

Nach Einsetzung des Werthes von c_{Ag} zu Folge Gleichung 21) folgt

32) $$\frac{1}{\lambda}\left(C \log \frac{\lambda + \dfrac{2c'}{\alpha i_B}}{\dfrac{2c'}{\alpha i_B}} + \frac{1}{4}\alpha i_B \lambda^2 + c' \lambda \right) = c_{Ag}^{(0)},$$

also für hinlänglich kleine Beträge von i, nach 22)

$$c'_{Ag} - c' = c_{Ag}^{(0)} - c' - \alpha i_B \frac{\lambda}{4},$$

oder

33) $$c'_{Ag} = c_{Ag}^{(0)} - \alpha i_B \frac{\lambda}{4}$$

als Gleichung für c'_{Ag}.

[1]) Diese Schlussformel stimmt mit der Jahn'schen Schlussformel.

Eine dritte Formel endlich ergiebt sich daraus, dass das Element als Concentrationselement wirkt. Die Gegenwart des Kaliumnitrats soll diese Wirkung nicht beeinflussen, da dieses Nitrat überall gleich concentrirt ist. Wir haben also

$$34)\qquad \mathfrak{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c'_{Ag}}{\dot{c}_{Ag}} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c^{(0)}_{Ag} - \alpha i_R \frac{\lambda}{4}}{\dot{c}_{Ag}},$$

wodurch $\dot{c}_{Ag}$ bestimmt ist.

Man bekommt so

$$35)\qquad \dot{c}_{Ag} = c'_{Ag}\, e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}},$$

und nach Gleichung 30)

$$36_1)\qquad i_R = \frac{1}{\alpha\lambda} c'_{Ag}\left(-1 + e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}}\right)$$

$$= \frac{1}{\alpha\lambda}\left(c^{(0)}_{Ag} - \frac{1}{4}\alpha i_R \lambda\right)\left(-1 + e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}}\right),$$

woraus dann folgt

$$36_2)\qquad i_R = -\frac{4 c^{(0)}_{Ag}}{\alpha\lambda} \frac{1 - e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}}}{3 + e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}}}.$$

Die Grösse $\frac{2}{\alpha}$ ist bei 18° C. für Silber

$$\frac{2}{\alpha} = q \,.\, 831{,}5 \times 10^5 \times 291 \times \frac{0{,}011183}{107{,}93} \times \frac{55{,}93}{9658} \times 10^{-18} = 0{,}272\, q.$$

Jahn findet abweichend

$$37)\qquad i_R = -2{,}72 \frac{c^{(0)}_{Ag}\, q}{\lambda} \frac{10^{\frac{\varepsilon}{0{,}058}} - 1}{10^{\frac{\varepsilon}{0{,}058}} + 1}.$$

Diese Jahn'sche Gleichung hat Herr Cotterell[1]) auch auf Grund einer Diffusionstheorie des Reststromes abgeleitet. Der Genannte kommt zunächst aus den Stephan'schen Berechnungen zu der Beziehung

$$38)\qquad i_R = A(c_1 - c_0)\sqrt{\frac{D}{\pi t}},$$

welche gelten soll, wenn die Polarisation nur an einer Elektrode (etwa einer Spitze) stattfindet, an der anderen Elektrode (etwa einer Platte) aber alles sich so gut wie gar nicht zu ändern hat. Nach dieser Formel sollte dann unter stationären Verhältnissen $i_R\sqrt{t}$ constant sein. Das findet auch bis zu einem gewissen Grade statt, wie folgende Zahlen erweisen, die aus Beobachtungen an einer $^1/_{100}$ n-H_2SO_4-Lösung erhalten sind, welche mit K_2SO_4 als Depolarisator gesättigt war. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 385 (1903).

angewandte elektromotorische Kraft betrug 0,1 Volt, die Elektroden waren amalgamirte Zinkplatten. Es fand sich, wenn die Zeit in Minuten, die Stärke des Reststromes in willkürlicher Einheit gemessen wurde:

t	i_R	$i_R\sqrt{t}$	t	i_R	$i_R\sqrt{t}$
1	33,4	33,4	121	2,62	28,8
4	14,75	29,5	144	2,38	28,6
9	8,93	26,8	1225	0,811	28,4
16	6,60	26,4	1296	0,786	28,3
25	5,54	27,7	1444	0,763	29,0
36	4,40	26,6	1722	0,706	29,3
49	3,66	25,6	2500	0,572	28,6
64	3,57	28,6	2810	0,557	29,6
81	3,20	28,8	2852	0,498	26,6
100	2,88	28,8	3844	0,431	26,7

Diese Zahlen beziehen sich auf den Gang des Reststromes mit der Zeit, ehe stationäre Verhältnisse erreicht sind, und es nimmt also in der That die Stärke dieses Stromes ab, wie die Quadratwurzel aus der Dauer dieses Stromes zunimmt.

Herr Grassi[1]) hat auch Jahn's Formel unter 37) für den stationären Reststrom geprüft, und zwar für das Elektrolyt, für welches Jahn die Constanten angab. Die Lösung war an KNO_3 gesättigt, $AgNO_3$ wurde variirt. Zwei Versuchsreihen seien angeführt:

$c^{(0)}_{Ag} = 0{,}71\times10^{-5}$; $\lambda = 0{,}9$; $q = 1{,}9$; $E = 0{,}098$ Volt; $lim\, i_R$ nach 37) $= 35{,}3\times10^{-6}$ Ampère				$c^{(0)}_{Ag} = 1{,}8\times10^{-5}$; $\lambda = 0{,}55$; $q = 1{,}76$; $E = 0{,}184$ Volt; $lim\, i_R$ nach Formel 37) $= 15{,}9\times10^{-5}$ Ampère			
t Min.	i_R	t Min.	i_R	t Min.	i_R	t Min.	i_R
0,5	194×10^{-6}	80	50×10^{-6}	0,25	266	15	28,1
1,25	149×10^{-6}	95	48×10^{-6}	0,5	175	20	23,6
2,25	132×10^{-6}	110	46×10^{-6}	0,75	136,8	25	20,5
5	120×10^{-6}	170	38×10^{-6}	1	115,5	30	19,0
10	101×10^{-6}	250	33×10^{-6}	1,25	101,8	40	17,5
15	92×10^{-6}	270	32×10^{-6}	1,5	92,7	50	16,7
26	79×10^{-6}	310	31×10^{-6}	2	81,3	60	16,1
35	70×10^{-6}	370	$30{,}5\times10^{-6}$	3	61,6	75	15,8
45	64×10^{-6}	490	—	4	54,7	90	15,7
55	58×10^{-6}	1270	29×10^{-6}	5	48,6	120	15,5
65	54×10^{-6}			7	41,2	180	15,6
				10	33,6	240	15,2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 460 (1903).

Ein Grenzwert für den Reststrom ist angedeutet und sein Betrag entfernt sich nicht sehr von dem nach Jahn's Theorie berechneten. Dieser letztere wird freilich unterschritten. Doch mag das an den gemachten Vernachlässigungen[1]) liegen.

Unbequem für die Theorie scheint mir die Gleichung 19), welche die Potentialvertheilung logarithmisch von dem Abstand der betreffenden Stelle von der Ausgangselektrode abhängig macht.

Eine weitere Untersuchung rührt von Herrn Nernst[2]) im Verein mit Herrn Merrian her. Herr Nernst bestimmt den Reststrom nach der Gleichung

$$39)\qquad i_R = \frac{1}{a} q \frac{D}{86400} \frac{c^{(0)} - c}{\lambda},$$

woselbst a das elektrochemische Aequivalent der bei Einheit der Concentration im Cubikcentimeter enthaltenen Stoffmenge des Depolarisators ist, $\frac{D}{86400}$ den Diffusionscoëfficienten in $\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}$ darstellt, c_0 die Gesammtconcentration des Depolarisators, c die Concentration an der betreffenden depolarisirten Elektrode bezeichnet. „Wenn die elektromotorische Kraft hinlänglich gross ist, um an der Elektrode eine im Verhältniss zu c_0 verschwindend kleine Concentration c hervorzubringen, und wenn andererseits dieselbe nicht so gross gewählt wird, dass neue elektrolytische Erscheinungen auftreten können, so ergiebt sich die Stromintensität unabhängig von der elektromotorischen Kraft." Die vereinfachte Formel lautet also

$$40)\qquad i_R = \frac{1}{a} q \frac{D}{86400} \frac{c_0}{\lambda} = A c_0,$$

und der Reststrom wäre proportional der Gesammtconcentration. Folgende Versuche sind mit Silbernitrat als Depolarisator angestellt. Die Elektroden waren hier und auch in den folgenden Untersuchungen Platinelektroden.

c_0	$i \times 16^6$ Ampère	
	beob.	ber.
0,000 001 19	2,94	2,68
0,000 003 06	7,35	7,10
0,000 005 27	11,65	11,8
0,000 009 40	21,2	21,2
0,000 011 5	25,6	25,8
0,000 020 5	47,0	46,0

[1]) Ausserdem auch an den, wie ich glaube, nicht ganz zutreffenden Jahnschen Formeln. Die Formel 36_2) giebt kleinere Grenzwerthe für i_R und zwar fast um ein Drittel kleinere. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 285 (1905).



Bemerkt wird, dass unter den Bedingungen des Versuches — es stand einer grossen Elektrode eine kleine gegenüber — λ nicht die ganze Dicke der Schicht zwischen beiden Elektroden zu bedeuten brauche, sondern nur eine dünne Schicht in unmittelbarer Umgebung der kleinen Elektrode, weil nur in dieser Nähe Diffusion zu erwarten sei. Diese Schicht fand sich aus der Formel von der Ordnung $^1/_{1000}$ cm.

Andere Depolarisatoren waren Jod, Brom und Chlor, in den Lösungen ihrer mit etwas HCl angesäuerten Kalisalze. Auch hier herrschte im Allgemeinen gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, nur die Ergebnisse mit Chlor stimmten nicht ganz mit den Berechnungen überein.

Von besonderem Interesse sind die Versuche mit Kaliumpermanganat als Depolarisator. Es fand sich

c_0	$i_R \times 10^4$ Ampère	
	beob.	ber.
0,000066	8,0	7,6
0,000129	15,6	14,7
0,000202	27,0	23,0
0,000332	41,8	37,9
0,000341	45,8	38,8
0,000370	43,8	42,3
0,005120	630,0	585,0

Und so kann man mit den Erfolgen dieser Theorie und der anderen Berechnungsweisen einigermaassen zufrieden sein, wenn auch vieles noch undurchsichtig und wegen der Complicirtheit der Vorgänge schwer zu entwirren ist.

NAMEN- UND SACHREGISTER

ZU ALLEN DREI BÄNDEN (I BIS III).

B.

D.

E.

F.

G.

I.

J.

K.

L.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

